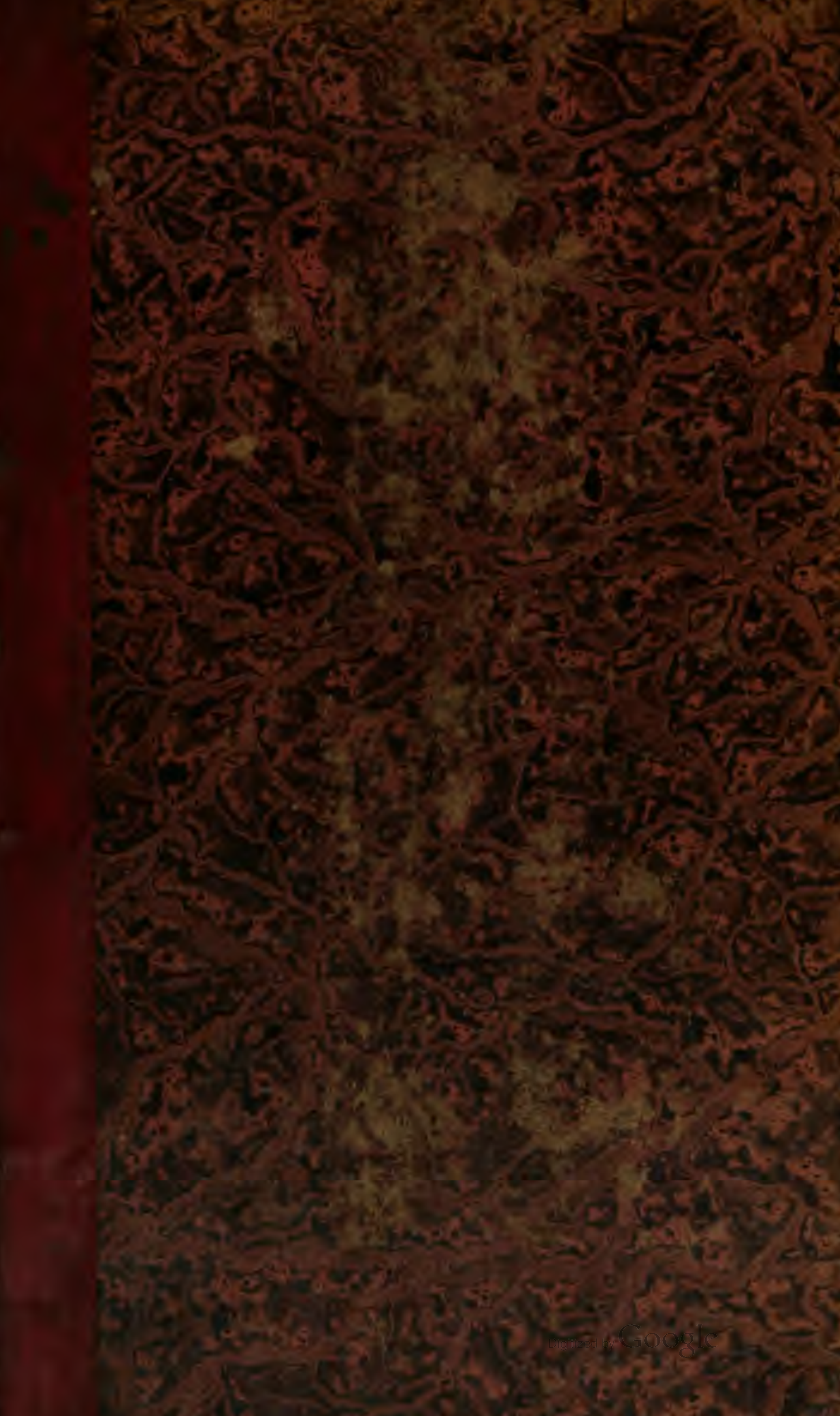
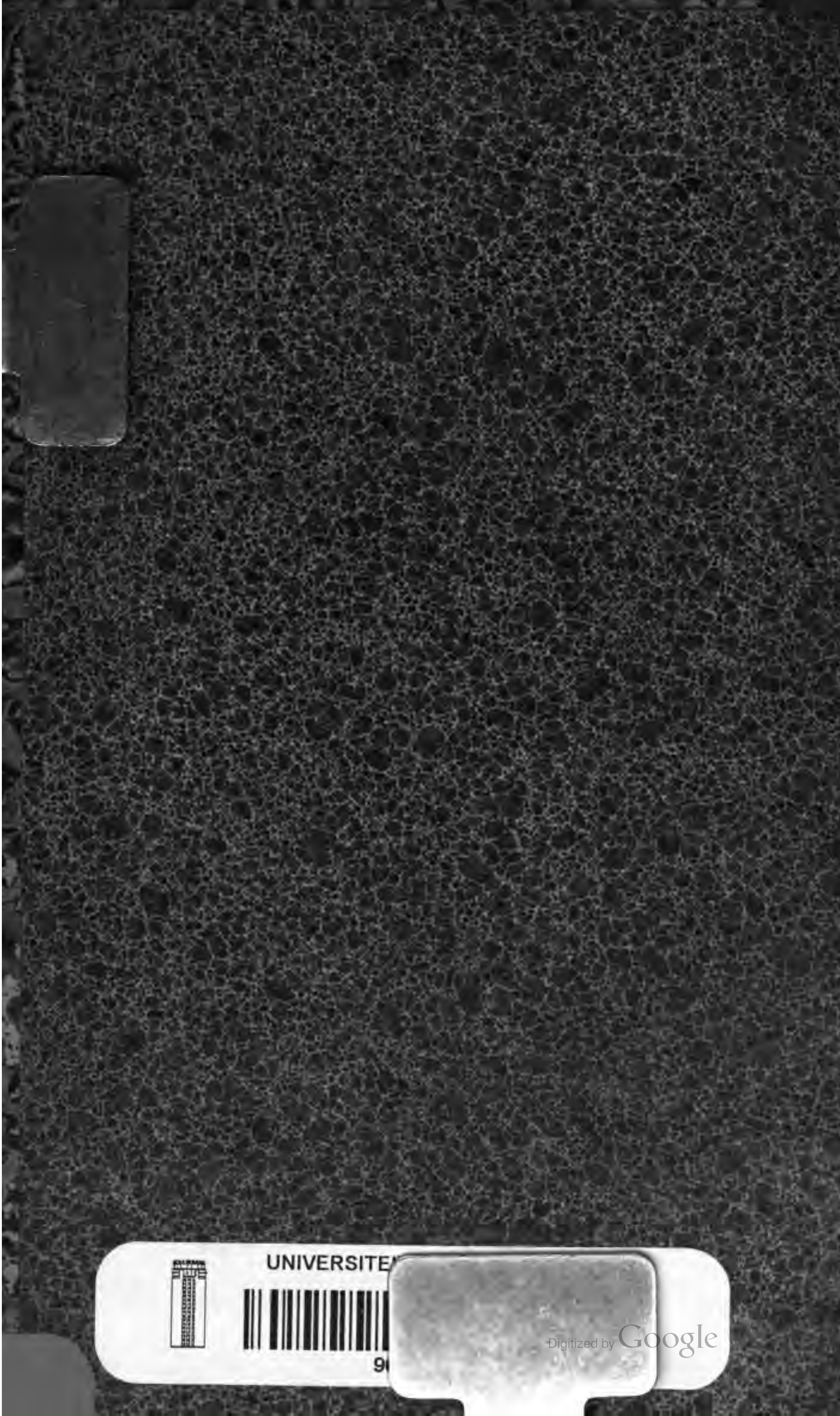
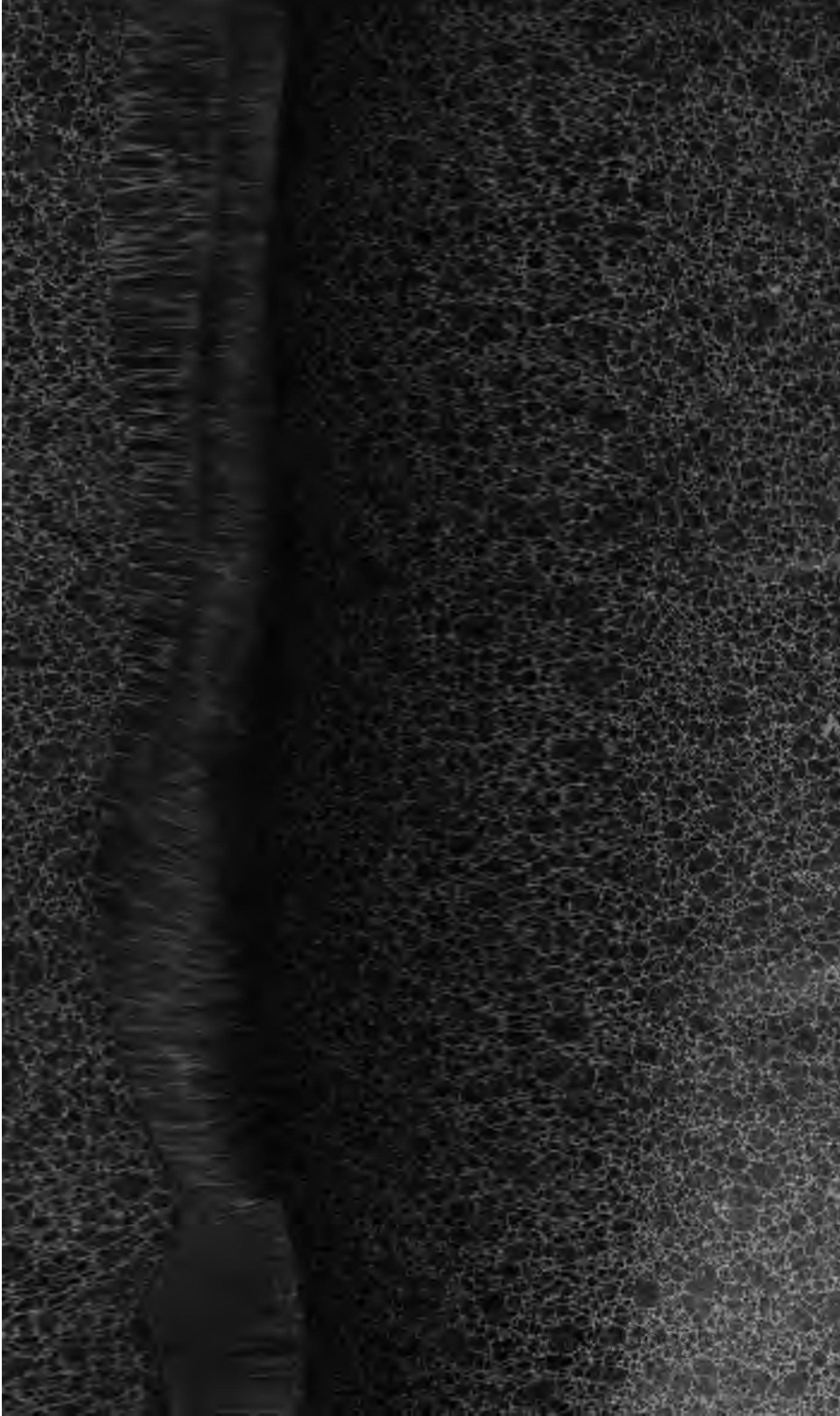



UNIVERSITE
Digitized by Google



RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

Paris. — Imprimerie de L. Martinet, rue Jacob, 30.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1846

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM

PAR

J. BERZELIUS,
Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

7e ANNÉE.

PARIS.

VICTOR MASSON,

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

Même maison, chez C. Michelsen, à Leipzig.

1847

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

1846

CHIMIE INORGANIQUE.

Phénomènes physico-chimiques en général. — Électricité. — Fusion des métaux par la décharge électrique. — On a souvent été étonné de voir une lame d'épée se fondre dans son fourreau, par un coup de foudre, tandis que le fourreau n'offrait aucune altération de ce genre par la chaleur, ce qui venait sans aucun doute de ce qu'on avait coulé une quantité égale de fer fondu dans le fourreau; l'on a de même trouvé très fréquemment sur des personnes qui avaient été foudroyées, que les pièces de monnaie dans leurs poches étaient soudées ensemble par la fusion, sans que les vêtements eussent été brûlés. Ces faits conduisirent *Franklin* à attribuer cette fusion à l'électricité et non à la chaleur. Mais, plus tard, on a été à même de s'assurer que les objets, qui avaient été fondus sous cette influence, présentaient réellement des traces évidentes de chaleur, car les matières combustibles voisines étaient carbonisées, et l'explication de *Franklin* fut rejetée comme dénuée de fondement. En attendant, M. *Riess* (1) vient de prouver d'une manière convaincante que *Franklin* ne s'était point trompé dans la première explication qu'il avait donnée de ce phénomène, et que l'erreur ne consistait qu'en ce qu'il avait admis que la fusion n'était point accompagnée d'un dégagement de chaleur, et que lorsque plus tard la production de chaleur était irrécusable, cette dernière n'était pas assez intense pour expliquer d'une manière satisfaisante la fusion des métaux.

A l'aide d'expériences ingénieuses, qu'il serait trop long de décrire dans ce Rapport, M. *Riess* a montré que l'électricité donne lieu effectivement à une fusion, non à la vérité sans production de chaleur, mais qui est

(1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, LXV, 481.

accompagnée d'un dégagement de chaleur considérablement inférieur à la chaleur qui serait nécessaire pour rendre le métal liquide.

M. *Riess* a montré par deux expériences différentes, qui se contrôlent mutuellement, qu'un fil de platine a été fondu sans que la température du fil dépassât 245°. Dans un fil trop épais pour fondre par la décharge, et qui même ne devient pas rouge, on observe des effets qui dénotent une action violente de l'électricité. Le fil s'agite, surtout s'il n'est pas trop fortement tendu; on aperçoit de petites étincelles qui s'échappent des extrémités et en entraînent des particules qui s'élèvent sous la forme d'une fumée épaisse, ou qui ont l'air de lancer des étincelles. Le fil se courbe en même temps fortement en un ou plusieurs endroits. Ces phénomènes ne se présentent pas toujours de la même manière : la fumée qui s'élève, par exemple, est rarement visible, si le fil est bien poli. Les courbures du fil augmentent en nombre et en grandeur à mesure qu'on renouvelle la décharge, et sont la cause du raccourcissement apparent qu'offre le fil. Lorsque la décharge est très forte, le fil se rompt quelquefois dans les courbures et est lancé alentour; si l'on introduit le fil dans un tube de verre, les morceaux que l'on retrouve présentent des traces de fusion et sont souvent soudés de manière à former des figures variées. La fusion, toutefois, n'est pas la cause de la rupture du fil, mais seulement une conséquence de l'excédant de la force électrique. On peut même disposer l'expérience de manière que le fil se rompe sans offrir trace de fusion. Les métaux très oxydables, tels que l'étain et le fer, prennent feu et brûlent, ce qui donne lieu naturellement à une chaleur beaucoup plus intense que celle produite par la décharge électrique. Si la décharge est encore plus forte, le métal est réduit à l'état de gaz, et cela d'autant plus facilement que le métal est plus volatil; en opérant dans des gaz exempts d'oxygène, le métal se condense sous forme de particules métalliques. Dans l'air atmosphérique, au contraire, il paraît qu'il se dépose un mélange de particules métalliques et de particules oxydées. Une décharge qui réduit du cadmium à l'état de gaz, fond simplement un fil d'étain de même grosseur. On peut établir la gradation suivante dans les effets que la décharge électrique produit sur des fils métalliques : le fil s'échauffe, il vibre, rougit, se rompt aux points d'attache, se rompt en plusieurs morceaux, fond, et se réduit à l'état de gaz. Dans tous ces phénomènes, l'effet principal de la force électrique est de produire une séparation des particules de la matière, et la fusion n'est qu'une conséquence de cette force, concurremment avec la chaleur dégagée par le dérangement moléculaire.

M. *Peltier* (1) a observé que des fils de métal tendus, qui ont servi pen-

(1) Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences, xx, 62.

dant longtemps de conducteurs au courant hydro-électrique, deviennent cassants et se rompent. Des fils de cuivre, argentés ou non, au bout d'une couple d'années, et des fils de laiton, au bout de six mois. Lorsqu'ils sont recouverts d'une couche de vernis, par exemple, ils restent malléables plus longtemps; mais ils finissent cependant par devenir cassants et rompre.

CONDUCTIBILITÉ DES CORPS COMPOSÉS FONDUS. — M. *Matteucci* (1) a fait une série d'expériences sur la conductibilité de corps composés fondus, et est arrivé à des résultats très remarquables. Voici comment il s'y est pris pour examiner et déterminer cette conductibilité. Le courant d'une pile hydro-électrique passait au travers d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau de la densité de 1,232, dans un appareil convenable pour recueillir et mesurer les gaz dégagés. Cet appareil servait pour toutes les expériences, jusqu'à ce que la quantité de gaz recueillie fût égale à 15 centimètres cubes. A la sortie de cet appareil, le courant se divisait, par des fils de platine de même longueur et de même diamètre, en deux courants égaux, dont l'un traversait un appareil semblable à celui que nous venons de décrire, avec le même mélange d'acide sulfurique et d'eau, et dont l'autre traversait le corps composé fondu, avec la précaution que la distance des fils de platine dans les deux milieux fût égale; ensuite on fermait le circuit avec l'autre pôle de la pile.

Si le corps fondu est un non-conducteur de l'électricité, les deux appareils à acide sulfurique produisent la même quantité de gaz, parce que, dans ce cas, le courant les traverse seuls; mais si le corps fondu est jusqu'à un certain point conducteur, le second appareil d'acide sulfurique produit d'autant moins de gaz, que le corps fondu donne passage à une plus grande quantité d'électricité; de sorte que si ce corps est un meilleur conducteur que l'acide sulfurique dilué, le second appareil ne produit point de gaz du tout.

Sur les vingt et un corps sur lesquels il a opéré, et que nous allons énumérer plus bas, les neuf premiers n'ont point fourni de gaz dans le second appareil, les neuf suivants ont fourni moins de gaz dans le second que dans le premier, et les trois derniers, qui étaient non-conducteurs, ont produit la même quantité de gaz dans les deux appareils à acide sulfurique.

La quantité de gaz recueillie dans le premier appareil étant invariablement de 15 centimètres cubes, on a eu dans le second appareil les nombres suivants :

(1) Annales de Chimie et de Physique, xv, 498.

Corps fondu.	Gaz dans le second app.	Corps fondu.	Gaz dans le second app.	Corps fondu.	Gaz dans le second app.
P'b	0	K N (pointé)	0	HgI	12,75
PbI	0	AgN (pointé)	0	HgCl	12,60
AgCl	0	Pb Cl	1,5	SbCl	12,75
Cu Cl	0	KI	3,0	SnCl	12,75
S'''b	0	NaI	3,9	SnCl$_2$	15,00
K'''	0	Ca Cl	4,2	2Cr+CrCl^3	15,00
K'	0	ZnCl	7,75	SbCl^5	15,00

Ces résultats montrent que le genre de combinaison et le nombre des atomes des corps élémentaires n'exercent aucune influence déterminée sur la conductibilité. Des dissolutions aqueuses très concentrées de corps non conducteurs laissaient passer un faible courant, mais cette conductibilité doit être attribuée à l'eau ; quelques expériences de M. *Matteucci* prouvent que le corps dissous n'augmente pas la conductibilité de la liqueur. Les corps qui à l'état fondu sont conducteurs de l'électricité fournissent avec l'eau des dissolutions qui, lorsqu'elles sont concentrées, sont meilleurs conducteurs que l'eau pure, mais moins bons conducteurs que le corps fondu. Des dissolutions aqueuses et alcooliques de nitrate argentique, en proportions convenables pour qu'elles aient toutes deux la même pesanteur spécifique, possèdent exactement le même pouvoir conducteur.

Parmi les corps fondus qui ont été soumis à ce genre d'expériences, le chlorure antimonique, Sb Cl^3, a été le seul qui ait été décomposé par le courant électrique ; ce dernier traversait tous les autres sans séparer les éléments. M. *Matteucci* conclut de ces expériences : 1° que tous les corps composés, qui à l'état fondu et anhydre sont meilleurs conducteurs de l'électricité que l'eau, sont aussi meilleurs conducteurs que leurs dissolutions les plus concentrées ; et 2° que ceux qui à l'état fondu ne sont pas conducteurs et ne se décomposent pas au contact de l'eau en s'y dissolvant, ne rehaussent pas le pouvoir conducteur des liquides dans lesquels on les dissout.

L'ÉLÉVATION DE LA TEMPÉRATURE AUGMENTE LA CONDUCTIBILITÉ DE L'EAU. — M. *Heinrici* (1) a montré par des expériences que le pouvoir conducteur de l'eau pour l'électricité augmente avec la température ; toutefois, le pouvoir conducteur n'augmentait pas de 17° à 30° de plus d'une fois et demie ce qu'il était à 17°. L'eau, qui se refroidissait en restant dans le circuit, conservait ensuite à 17° un pouvoir conducteur un

(1) Pogg. Ann., LXVI, 174.

peu supérieur à celui qu'elle avait avant d'avoir été chauffée ; mais cette circonstance semble plutôt devoir être attribuée à ce que pendant le réchauffement une partie de l'air qu'elle contenait en a été chassée.

POLARISATION DES MÉTAUX PAR LES GAZ. — Plusieurs expériences, et en particulier celles de M. *Schœnbein*, ont montré que les métaux précieux qui ont été en contact pendant quelques instants avec des corps gazeux acquièrent la propriété d'exciter de l'électricité de contact avec le même métal qui n'a pas été exposé à l'influence du gaz. C'est à cette modification, engendrée par l'influence des gaz, qu'est dû le développement d'électricité dans la batterie à gaz de M. *Grove*. M. *Fischer* (1) a repris ses expériences sur la polarisation des métaux par les gaz, et il a trouvé que ce phénomène est plus prononcé encore lorsqu'on emploie des gaz humides. Les métaux sur lesquels il a opéré sont : l'or, le platine, l'argent, le palladium et le cuivre. Les métaux les plus oxydables ne présentent pas ce phénomène aussi distinctement. Voici les conséquences auxquelles il est arrivé :

1° Le gaz de l'iode, celui qui se dégage d'une dissolution aqueuse d'iode, produit un état électrique négatif dans tous les métaux susmentionnés ;

2° L'oxyde nitrique et l'acide nitreux produisent le même effet très rapidement ;

3° L'hyperoxyde hydrique, dans l'eau, le produit aussi, mais seulement à la longue ;

4° Le gaz acide sulfureux rend le platine et l'or positifs, mais l'argent et le cuivre y deviennent négatifs ;

5° Le gaz oxygène n'exerce pas d'action sur l'or ni sur le platine, mais rend l'argent et le cuivre négatifs ;

6° Le gaz ammoniac rend à la longue le platine et l'or faiblement positifs, mais l'argent et le cuivre fortement négatifs ;

7° Le fluoride silicique est sans action sur eux.

8° Le gaz hydrogène n'agit pas sur le cuivre, mais il rend positifs le platine, le palladium et l'argent.

M. *Grove* (2) a montré que, lorsque dans la batterie à gaz qu'il a inventée, les deux gaz sont l'oxygène et le nitrogène, et que l'on suspend dans le nitrogène un corps combustible tel que du phosphore, du soufre (qui toutefois n'agit qu'à l'état fondu), du camphre, des huiles volatiles, de l'éther, de l'alcool, etc., etc., la vapeur de ces corps agit exactement à la façon de l'hydrogène, et que l'on obtient avec une semblable batterie un courant électrique continu.

(1) Journ. für practische Chemie, v. O.-L. Erdmann und R.-F. Marchand. XXXIV, 189.

(2) Pogg. Ann., LXIV, 18.



Décomposition des dissolutions salines par le courant électrique. — MM. *Daniell* et *Miller* (1) ont fait une nouvelle série de recherches sur la décomposition des sels par le courant hydro-électrique ; toutefois, une grande partie d'entre elles sont de nature à ce que leurs résultats auraient pu être prévus il y a plus de quarante ans, d'après l'état de la science à cette époque, et la seule chose nouvelle est l'obscurité que répandent sur ce phénomène les opinions théoriques de M. *Daniell* et les termes qu'il a employés. Mais elles renferment cependant une circonstance digne d'attention, qui est la suivante : si l'on divise en trois compartiments, à l'aide d'une membrane humide, l'espace qui doit contenir le liquide que le courant aura à traverser, que l'on place les conducteurs dans les deux compartiments extérieurs, et que l'on verse dans les deux compartiments les plus voisins du pôle négatif un mélange d'eau et d'un peu d'acide sulfurique, tandis que dans le troisième, où plonge le pôle positif, on verse une dissolution de sulfate potassique ou sodique, l'acide passera du côté négatif au côté positif, et l'alcali, au contraire, se portera au côté négatif et y rendra la liqueur alcaline en s'y accumulant, ainsi que cela doit être d'après les lois connues ; mais si, au lieu des sels que nous venons de nommer, on prend le sel d'une autre base, du sulfate ammonique même, la base ne peut plus traverser cette exosmose électrique, et reste ou bien entièrement ou passe en très minime quantité seulement ; cette circonstance réagit sur le pouvoir conducteur du liquide au point de rendre le passage du courant électrique excessivement lent. Lorsqu'on emploie un sel double dans lequel l'une des deux bases est de la potasse ou de la soude, la conductibilité est moins affaiblie, et c'est le sel à base alcaline qui se scinde en acide et alcali. Il est évident que la cause de ce phénomène doit être cherchée dans les membranes, car lorsque ces dernières manquent, les sels se décomposent selon la règle ; mais MM. *Daniell* et *Miller*, après avoir trouvé que d'autres corps poreux produisaient le même phénomène, c'est-à-dire s'opposaient au passage de la base du pôle positif au pôle négatif, ont voulu en conclure qu'il existe un rapport direct entre l'électricité et ces bases, ce qu'ils exprimaient en disant que les métaux qui décomposent l'eau sont les seuls qui puissent passer du pôle positif au pôle négatif en traversant des écrans poreux. Toutefois, ils ont observé que la magnésie, l'alumine et l'oxyde zincique, dont les radicaux jouissent de cette propriété, sont retenus par les écrans. Cette observation n'est point sans importance et mérite d'être étudiée avec soin pour conduire à la véritable cause de ce phénomène.

M. *Napier* (2) a fait d'autres expériences et a trouvé qu'un conduc-

(1) Lond. Edinb. and Dublin Philosophical Magazine and Journ. of Scienc., XXVII, 392.

(2) Phil. Mag., XXVI, 241.



teur au pôle positif peut se dissoudre en proportion plus considérable que celle qui correspond à l'hydrogène ou aux autres matières qui se déposent au pôle négatif ; il a cependant compris que la cause est due à un phénomène purement chimique qui ne dépend pas de l'électricité, mais qui en est facilité. Ainsi, par exemple, si l'espace qui sépare les pôles est divisé par une vessie remplie d'une dissolution de cyanure potassique, et que les deux pôles soient des fils d'argent, il se dégagera de l'hydrogène au pôle négatif, et le fil d'argent positif se dissoudra sans dégagement d'oxygène ; mais il se dissolvait plus d'argent (dans une expérience 1/8 de plus) que la quantité correspondant au volume d'hydrogène dégagé. Lorsque la liqueur du compartiment négatif était du chlorure cuivrique et l'électrode du cuivre, tandis que dans le compartiment positif la liqueur était du cyanure potassique et l'électrode de l'argent, il se dissolvait une quantité d'argent plus considérable que celle qui correspond à l'hydrogène qui se dégageait à l'électrode négatif et au cuivre qui s'y déposait. Or, comme la même chose avait lieu lorsque la liqueur du compartiment négatif était du sulfate cuivrique, il est évident que la diminution du dépôt de cuivre n'était pas due à la formation de chlorure cuivreux. On est donc conduit à conclure que la dissolution plus active de l'argent devait être due à la formation d'un cyanure argenteux, AgCy ; mais ce corps est inconnu jusqu'à présent, bien que son existence soit probable, et M. *Napier* n'a fait aucune recherche à cet égard.

RELATIONS ÉLECTRIQUES DES MÉTAUX A L'ÉGARD DU CYANURE POTASSIQUE. — M. *Poggendorff* (1) a examiné le rapport électrique qui existe entre les métaux et le cyanure potassique, rapport qui est très différent de celui qui existe entre ces métaux et d'autres réactifs chimiques. Les métaux ci-dessous mentionnés sont rangés dans l'ordre suivant lequel ils sont le plus positifs à l'égard d'une dissolution de 1 p. de cyanure potassique dans 8 p. d'eau.

Zinc, amalg.	Étain.	Plomb.	Fer malléable.
Zinc.	Argent.	Mercure.	Platine.
Cuivre.	Nickel.	Palladium.	Fonte de fer.
Cadmium.	Antimoine.	Bismuth.	Charbon.

Les relations qui existent entre eux et une dissolution de cyanure ferroso-potassique dans 8 p. d'eau sont très différentes ; les métaux se succèdent dans l'ordre suivant : Zinc, cadmium, plomb, cuivre, antimoine, étain, bismuth, nickel, fonte de fer, fer malléable, palladium, argent, charbon et platine.

Cette recherche a été suscitée par une combinaison hydro-électrique de

(1) Pogg. Ann., LXVI, 597.

M. *Jacobi*, qui se compose d'argent, d'une dissolution de cyanure potassique, d'une dissolution de sulfate cuivrique et de cuivre, ou bien, à la place des deux derniers, d'acide nitrique, de platine ou de charbon ; l'argent y est le métal positif, et l'électricité de contact entre les métaux est vaincue par celle qui résulte du contact des métaux avec les liqueurs.

ORIGINE DE LA LUMIÈRE ET DE LA CHALEUR QUI ACCOMPAGNENT LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE.—M. *Neeff* (1) a publié des expériences sur l'origine de la lumière et de la chaleur qui accompagnent la décharge électrique. Il a examiné au microscope, avec un grossissement de 8 à 50 fois, les phénomènes lumineux produits à l'aide d'appareils électro-magnétiques faibles. Ces expériences sont plutôt du ressort de la physique, et je ne les mentionne dans ce Rapport que parce que les résultats auxquels il est arrivé peuvent se rattacher à des théories chimiques. La lumière peut exister sans chaleur, tout comme la chaleur peut exister sans lumière. La lumière part de l'électricité négative ou lui appartient, tandis que la chaleur appartient à l'électricité positive et possède en même temps la propriété de briser ou de faire éclater le conducteur. Voici comment l'auteur exprime l'opinion qu'il s'est formée sur ce phénomène, en se basant sur ses expériences : « Si l'électricité négative produit de la lumière et l'électricité positive de la chaleur, on peut se demander si la lumière et la chaleur ont dans tous les cas une origine électrique. On aurait tout aussi tort de l'affirmer que d'attribuer à des courants électriques tous les phénomènes chimiques ou magnétiques. Les grandes forces cosmiques sont liées par une affinité intime ; elles dépendent les unes des autres, mais elles peuvent aussi s'individualiser et exister d'une manière indépendante. Les pôles électriques attirent l'acide et la base, mais la matière jouit de ces propriétés, indépendamment de cette action, etc., etc. » Il paraîtrait, d'après cela, qu'il considère les dynamides comme indépendants et distincts, mais agissant ensemble dans certaines circonstances, comme, par exemple, dans le courant électrique. Bien qu'on ne puisse pas admettre que les expériences qu'il cite soient des preuves suffisantes pour fonder une opinion semblable, on ne peut nier que si jamais nous devons arriver à des notions précises sur leur liaison réciproque, cela ne peut avoir lieu qu'autant qu'on cherchera, avec une attention soutenue, à les isoler complétement l'une de l'autre.

LUMIÈRE. — ROTATION PRÉSUMÉE DE LA LUMIÈRE AUTOUR DE L'AXE DE LA POLARITÉ MAGNÉTIQUE. — M. *Faraday* (2) est arrivé à une conclusion diamétralement opposée à celle à laquelle M. *Neeff* a été conduit par ses expériences, savoir : « que les dynamides, c'est-à-dire la lumière, la

(1) Pogg. Ann., LXVI, 414.
(2) Phil. Mag., XXVIII, 64.



chaleur, l'électricité et le magnétisme, sont intimement liés, dans leurs différents modes d'action, par une même origine et par la faculté, suivant les circonstances, de pouvoir se convertir l'un dans l'autre. » Dans l'état actuel de la science, cette opinion paraît bien plus probable que la précédente, bien qu'elle ne soit pas encore définitivement établie.

L'expérience qui a conduit à énoncer cette opinion avait pour but de montrer qu'un rayon de lumière polarisé peut être amené à tourner autour de l'axe de la polarité magnétique, tout comme un pôle magnétique ou un courant électrique tournent autour de ce même axe, ou bien la polarité magnétique autour de la polarité électrique.

L'expérience de M. *Faraday* est entièrement du ressort de la physique, et il n'en serait point question dans ce Rapport si les conséquences qui en ont été tirées n'étaient pas d'un haut intérêt pour les vues théoriques plus élevées de la chimie. L'expérience consiste à polariser sur un miroir de verre horizontal un rayon de lumière émanant d'une lampe d'Argand, et le faire passer ensuite à travers un verre composé de silicate et de borate plombique, qui possède la propriété de faire dévier le plan de polarisation. Si maintenant l'on regarde la lumière qui traverse ce verre à travers un prisme de Nichol (de verre et de spath d'Islande), on peut incliner ce dernier de manière que la lumière ne traverse plus le prisme. Ce phénomène n'a rien d'extraordinaire; mais M. *Faraday* a introduit le verre qui est traversé par le rayon polarisé dans un cylindre de fer creux que l'on entoure d'un fil de cuivre épais recouvert de soie, et qui fait un très grand nombre de détours. En faisant passer un courant hydro-électrique d'une certaine intensité à travers ce fil, le cylindre de fer se convertit en un aimant creux très puissant dans l'axe duquel se trouve le verre, et par conséquent le rayon de lumière polarisé qui le traverse. Si l'on place l'œil derrière le prisme de Nichol, l'on voit, dès que le circuit est fermé et que le cylindre est aimanté, que la lumière polarisée apparaît, dure tant que la polarité magnétique continue et disparaît avec elle. Pendant la durée de l'état polarisé, le plan de polarisation dans le verre acquiert une autre direction; si l'électricité positive arrive par le même côté que la lumière, il est dévié plus à gauche, tandis que dans le cas contraire il est dévié à droite.

M. *Bœttger* (1) a répété cette expérience et a été conduit au même résultat que M. *Faraday*. Mais M. *Bœttger* a employé des liqueurs qui font dévier le plan de polarisation, telles qu'une dissolution de sucre dans 2 p. d'eau, une dissolution d'acide tartrique, ou de la térébenthine, contenues dans un tube de laiton, fermé aux deux extrémités par des lames de verre, et qui entrait exactement dans le cylindre de fer. Il a trouvé

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhand., III, 1.

aussi que des corps transparents solides ou liquides, qui ne polarisent pas la lumière, produisent cependant la même modification sur le passage de la lumière au travers de l'axe de l'aimant creux. Rien n'était changé, au contraire, lorsque le cylindre creux contenait de l'air ou d'autres gaz.

On peut interpréter le résultat de cette expérience de deux manières différentes : ou bien l'état magnétique polaire influe directement sur la lumière et en modifie la marche, ce qui viendrait à l'appui de la conclusion de M. *Faraday*, que nous avons mentionnée plus haut ; ou bien, et cela paraît plus probable, l'état magnétique réagit sur la matière réfringente ; dans ce cas-ci, cette conclusion est inadmissible.

M. *R. Hunt* (1) a fait de nouvelles expériences pour montrer que la polarité magnétique influe sur la position des particules métalliques qui se précipitent d'une liqueur. Il a fait cristalliser et a précipité des métaux sous l'influence directe de la polarité magnétique, et a tracé la direction que prenaient les cristaux et les précipités métalliques. Si ces observations et les dessins ont été faits avec exactitude, il n'y a aucun doute que la polarité magnétique exerce une action déterminée, et ce sujet mérite d'être étudié avec soin.

DIFFÉRENCE ENTRE LA LUMIÈRE DUE A LA COMBUSTION, ET CELLE PRODUITE PAR UNE DÉCHARGE ÉLECTRIQUE. — M. *Draper* (2) a attiré l'attention sur la différence qui existe entre la lumière d'une étincelle électrique et celle du soleil ou de la flamme. Il a saupoudré une lame de cuivre enduite d'eau gommée avec du phosphore de Canton (sulfure calcique par voie sèche), et il obtenait ainsi une surface plane qui pouvait devenir lumineuse par l'influence rapide de la lumière. Si l'on recouvre cette lame au moyen d'un verre, et qu'une étincelle électrique d'une forte décharge jette sa lueur sur elle, à travers le verre, le phosphore ne devient pas lumineux. Si une partie du phosphore reçoit la lumière à travers le verre et l'autre partie directement, cette dernière devient lumineuse. La lumière électrique traverse le cristal de roche poli sans perdre la faculté de rendre la lame de phosphore lumineuse. La lumière du soleil ou de la chaux, portée à l'incandescence dans la flamme du chalumeau à gaz détonant, ne perd pas, en traversant le verre, la propriété de rendre le phosphore lumineux. Une flamme bien claire d'une lampe d'Argand possède même cette propriété. Ce n'est pas la rapidité de la décharge électrique qui est la cause que la lumière de cette dernière perd la propriété de rendre le phosphore lumineux après avoir traversé le verre, car on peut faire agir pendant trente secondes la lumière d'une batterie galvanique produite entre deux pointes de charbon, ou entre des cônes de

(1) Phil. Mag., XXVIII, 1.
(2) Phil. Mag., XXVII, 435.



cuivre, sans que le phosphore devienne lumineux. Cependant on aperçoit une faible lueur du phosphore au bout de plusieurs minutes.

CHALEUR.—DILATATION DE QUELQUES LIQUIDES. — M. *J. Pierre* (1) a fait des recherches sur la dilatation de quelques liquides à différentes températures. Ces liquides sont l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, le sulfide carbonique, l'éther, le chlorure éthylique, le bromure et l'iodure éthylique, le bromure et l'iodure méthylique, le formiate éthylique et l'acétate éthylique.

Ces expériences semblent avoir été faites avec beaucoup de soin. Je ne veux pas entrer ici dans le détail des opérations, que l'on trouvera dans le mémoire original ; mais je retracerai les résultats généraux. Lorsqu'on compare les dilatations de l'eau de M. *Pierre* avec celles de *Hællstræm* (Rapport 1832, p. 84, éd. s.), l'on trouve que celles du physicien suédois sont plus grandes que celles de M. *Pierre* entre 0° et + 9°, et plus faibles au-dessus de cette température. Cette différence est plus considérable que celle qui existe entre les résultats de M. *Pierre* et ceux de M. *Despretz* (Rapports 1838, p. 20, éd. s., et 1840, p. 28).

Tous les liquides dont la dilatation a été étudiée se dilatent plus que l'eau, et suivent une loi de dilatation différente en partant de 0°. Voici l'ordre dans lequel ils se succèdent, en commençant par celui qui se dilate le moins : Eau, alcool, iodure éthylique, sulfide carbonique, esprit de bois, iodure méthylique, acétate éthylique, formiate éthylique, bromure éthylique, bromure méthylique, oxyde éthylique, chlorure éthylique.

Aucun de ces liquides ne partage avec l'eau la propriété de posséder un maximum de densité. M. *Muncke* avait cru pouvoir admettre que l'alcool et l'oxyde éthylique avaient un maximum de densité ; mais M. *Pierre* attribue cette circonstance à une petite quantité d'eau qui était restée mélangée dans les liquides que M. *Muncke* a examinés, ce qui est confirmé d'ailleurs par une observation de M. *Despretz*, qui a trouvé que l'eau mélangée avec de l'alcool conserve un maximum de densité. Dans le Rapport précédent, p. 8, nous avons vu que les dilatations du sulfide carbonique suivent de très près celles du mercure ; mais les expériences de M. *Pierre* contredisent cette assertion et ont montré qu'elles sont beaucoup moins régulières. Les indications du sulfide carbonique, entre son point d'ébullition, 57°,76 et près de 0°, sont plus faibles que celles du thermomètre à mercure, tandis qu'à 0° il se tient plus élevé, de sorte qu'à — 14° du thermomètre à mercure il n'indiquait que — 12°,42, à — 30°75 il marquait — 24°,45, et à — 34°,91 il indiquait — 28°,07.

DÉVELOPPEMENT DE CHALEUR PRODUIT PAR LE DÉPLACEMENT D'UNE

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 325.

BASE FAIBLE PAR UNE BASE PLUS FORTE. — M. *Andrews* (1) a fait des expériences ingénieuses sur le développement de chaleur que produit une base plus forte en se substituant à une base plus faible; il a trouvé que dans ce cas le développement de chaleur est le même, quel que soit l'acide avec lequel la base la plus faible soit combinée. Ainsi le changement de chaleur est le même toutes les fois qu'un poids atomique de potasse précipite un poids atomique de magnésie, quel que soit l'acide avec lequel cette dernière se trouve combinée; mais la production de chaleur est différente pour chaque base. On comprend facilement qu'on ne puisse pas obtenir une mesure précise à cet égard; mais il a classé les bases dans l'ordre suivant lequel la chaleur, dégagée par la séparation au moyen de la potasse, va en augmentant, savoir : chaux, baryte, strontiane, soude, oxyde ammonique, oxyde manganeux, oxyde ferreux, oxyde zincique, oxyde mercurique, oxyde plombique, oxyde cuivrique, oxyde argentique et oxyde ferrique (ce dernier a été calculé sur un tiers d'atome pour pouvoir être comparé aux autres).

Il s'est assuré, par des expériences particulières (2), que le changement produit dans la chaleur spécifique de la dissolution, par la transformation du sel en sel potassique, est si faible, qu'on peut le négliger. Lorsque dans ces essais il se formait du sulfate potassique, du chlorure potassique, du nitrate potassique et de l'acétate potassique, la chaleur spécifique des dissolutions, à l'état de concentration auquel on opérait, était 0,973, 0,975, 0,971 et 0,971. Il s'est particulièrement appliqué à découvrir et à étudier toutes les petites circonstances accessoires qui peuvent avoir de l'influence sur le résultat, ainsi que les causes qui empêchent d'arriver à des chiffres absolus.

DÉTERMINATION DES DÉVELOPPEMENTS DE CHALEUR PAR VOIE HUMIDE. — M. *Hess* (3) a fait connaître une méthode pour calculer le développement de chaleur de combinaisons par voie humide, ainsi que les formules nécessaires, pour lesquelles je dois néanmoins renvoyer au mémoire original.

En terminant, il ajoute que, s'il faut admettre avec M. *Abria* (Rapport, 1845, p. 7), que l'acide sulfurique anhydre, en se combinant avec le premier atome d'eau, dégage trois fois plus de chaleur qu'avec le second, le rapport multiple de la chaleur, dans ses expériences sur le développement de chaleur, se réduit aux chiffres suivants :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 68.
(2) Ibid., XIV, 92.
(3) Pogg. Ann., LXVI, 58.

$\overset{\cdots}{S}+\dot{H}$	247,98
$\dot{H}\overset{\cdots}{S}+\dot{H}$	82,66
$\dot{H}^2\overset{\cdots}{S}+\dot{H}$	41,33
$\dot{H}^3\overset{\cdots}{S}+3\dot{H}$	41,33

par conséquent $\overset{\cdots}{S}+6\dot{H}$ 413,3, qui équivaut à 10 fois 41,33.

PRODUCTION DE CHALEUR PAR LA COMBUSTION. — M. *Grasse* (1) a fait de très belles expériences sur le dégagement de chaleur par la combustion. La combustion s'effectuait dans le gaz oxygène, et la chaleur était recueillie par de l'eau ambiante, dont on déterminait la température avant et après l'opération. Pour annuler l'influence de l'air ambiant, il a suivi le procédé ordinaire, qui consiste à prendre de l'eau à quelques degrés au-dessous de la température de l'air, et de continuer l'opération jusqu'à ce que la température se soit élevée du même nombre de degrés au-dessus de celle de l'air.

Connaissant le poids et la température de l'eau avant et après l'expérience, on peut facilement calculer le nombre de grammes d'eau qui, pendant cette combustion, s'élève de 1 degré. La quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau, constitue l'unité de chaleur (calorie) à l'égard des nombres qui seront indiqués dans ce qui suit.

Hydrogène. Pour donner une idée de la coïncidence que présentent ces expériences, et de l'exactitude qu'elles peuvent acquérir, je reproduirai ici les résultats des expériences de la combustion de l'hydrogène.

1 litre d'hydrogène a produit, à 0°, et à une pression de $0^m,76$, les nombres suivants d'unités de chaleur :

3110,8	3123,5	3124,9
3105,9	3130,7	3101,7
3130,2	3115,6	3137,2
	Moyenne.	3120,0

Les deux derniers chiffres sont le minimum et le maximum, et ne diffèrent entre eux que de 35,5 unités de chaleur. Il résulte de cela que le nombre moyen doit être une approximation très exacte du véritable nombre. 1 gramme d'hydrogène dégage, d'après la moyenne, 34666 unités de chaleur.

Charbon. On a employé du charbon de sucre, qui avait été exposé à

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 170, et Journ. für pr. Chemie, XXXVI, 193.

une très haute température; le minimum de treize expériences était 7632, et le maximum 7801 unités de chaleur pour 1 gramme de charbon : ce qui donne en moyenne 7714.

Gaz oxyde carbonique. Comme on ne peut pas avec sûreté faire brûler ce gaz seul avec l'oxygène d'une manière continue, on a employé un mélange de parties égales d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde carbonique, et l'on a soustrait ensuite le produit de la combustion de l'hydrogène. 1 litre d'oxyde carbonique a donné en moyenne, sur six expériences, 2358 unités de chaleur. Le minimum était 2320,8, et le maximum 2391,0.

Si l'on calcule la chaleur que dégage 1 litre de vapeur de carbone, qui pèse 1,0808 gramme, en brûlant et passant à l'état d'acide carbonique, on trouve 8337 unités de chaleur. 2 litres de gaz oxyde carbonique qui contiennent 1,0808 gramme de carbone, produisent 4716 unités de chaleur. La différence, 3621 unités de chaleur, est par conséquent la quantité de chaleur que le carbone produit en sus lorsqu'il passe de l'état d'oxyde à celui d'acide carbonique; ces quantités sont entre elles dans le rapport de 1 à 1,3. Or, comme la quantité de chaleur qui est due réellement à la formation du gaz oxyde carbonique, et qui est le résultat de la combinaison du carbone avec l'oxygène, moins la chaleur employée à réduire le carbone à l'état de vapeur, ne s'élève pas à la moitié de la quantité totale, on conçoit facilement quelle utilité économique on peut retirer de la combustion ultérieure du gaz oxyde carbonique qui se dégage des hauts-fourneaux (1).

Gaz des marais, $C\text{H}^2$. 1 litre a donné en moyenne 7945,8 unités de chaleur.

Gaz oléfiant, gaz élayle, $C\text{H}$. Un litre a donné en moyenne 10756 unités de chaleur.

Essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}$. Un gramme a produit en moyenne 10496 unités de chaleur, ou 1 litre de gaz 68349.

L'alcool, $C^4H^{12}O^2$ a donné pour 1 gramme 6556, et pour 1 litre de gaz 131740 unités de chaleur.

Esprit de bois, $C^2H^8O^2$. Un gramme a donné 5839 et 1 litre de gaz 8502 unités de chaleur.

(1) Faisons observer que, pendant la combustion du charbon, il y a absorption de chaleur pour le convertir à l'état de vapeur, tandis que lorsque l'oxyde carbonique se convertit en acide carbonique (2 vol. d'oxyde carbonique et 1 vol. d'oxygène produisant 2 vol. d'acide carbonique), il doit en résulter une production de chaleur. Pour arriver au nombre vrai de la chaleur due à la combinaison, il faudrait connaître exactement la perte de chaleur dans le premier cas, et le surcroît de chaleur dans le second. Toutes les fois que l'état d'agrégation du combustible et du produit n'est pas le même, il y a toujours une incertitude pour déterminer exactement la chaleur due à la combinaison.

Lorsqu'on compare ces résultats avec les nombres qu'on obtiendrait par la combustion des éléments à l'état isolé, l'on trouve que la somme des unités de chaleur produites par leur combustion est plus considérable que celle de la combinaison. Ainsi le gaz des marais a dégagé 2457 unités de chaleur de moins que les éléments non combinés ; le gaz élayle 3900,4 et l'essence de térébenthine 1882. Il est évident que l'on doit en chercher la cause dans le dégagement de chaleur qui a eu lieu lors de la combinaison des éléments.

MM. *Favre* et *Silbermann* (1) ont fait des recherches à peu près semblables, mais elles n'ont pas encore été décrites. D'après une notice préliminaire qui rend compte des résultats obtenus avec différentes espèces de charbon, ils ont indiqué les chiffres suivants : diamant, 7770 à 7879 unités de chaleur ; graphite natif, 7789 à 7827 ; graphite de haut fourneau, 7736 à 7791 ; coak, 8037 à 8058 ; charbon de sucre, 8035 à 8039, et le charbon d'un foyer, 8715 à 8763.

Ces résultats montrent que les expériences de M. *Grasse* sur le charbon de sucre s'accordent très bien avec celles sur le diamant.

Lorsque ces recherches auront été publiées dans leur ensemble, j'aurai l'occasion d'en rendre compte d'une manière plus détaillée.

ABSORPTION DE CHALEUR PAR LA DISSOLUTION DU SEL ORDINAIRE DANS L'EAU. — M. *Person* (2) a attiré l'attention sur la particularité suivante du sel marin. Lorsqu'on dissout 1 gramme de sel marin dans 50 grammes d'eau, il absorbe 22 unités de chaleur, tandis que 4 grammes de sel, en se dissolvant dans la même quantité d'eau, n'absorbent que 10 unités de chaleur. Si l'on dissout 1 gramme de sel marin dans une dissolution de sel qui contient déjà 1/6 de sel, il n'absorbe que 3 unités de chaleur. Il résulte de cela que lorsqu'on ajoute de l'eau à une dissolution de sel marin, la température doit baisser ; ce qui a lieu effectivement.

SUSPENSION DE L'AFFINITÉ CHIMIQUE A UNE TEMPÉRATURE TRÈS BASSE. — M. *Schrœtter* (3) a observé que l'affinité chimique ne s'exerce plus aux températures basses qu'on peut produire à l'aide de l'éther et de l'acide carbonique liquide, tels que — 90° à — 100°. A cette température, le chlore liquide n'agit plus sur le phosphore ou l'antimoine, le fer pyrophorique (obtenu par la réduction au moyen de l'hydrogène à une température inférieure à l'incandescence) ne se combine pas avec l'oxygène, et l'éponge de platine n'exerce aucune action sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Le potassium se maintient sans altération dans l'oxyde nitreux liquide.

(1) L'Institut, n° 596, p. 191, et n° 617, p. 374.
(2) Pogg. Ann., LXV, 432.
(3) Comptes-rendus, XX, 193.



M. *Dumas* (1) a répété ces expériences et a fait observer qu'elles ne sont pas sans danger, parce que le phosphore qu'on met en contact avec du chlore refroidi de cette façon s'allume avec explosion, et la poudre d'antimoine prend feu également, bien que l'antimoine qui a été refroidi préalablement soit inattaquable, et que le chlore puisse s'évaporer de la surface du métal. Ainsi les expériences de M. *Schrœtter* sont parfaitement exactes, pourvu que les deux corps, avant le contact, soient refroidis à cette basse température.

A cette occasion, M. *Mareska* (2) a rappelé d'anciennes expériences qui lui avaient montré que l'acide sulfurique de 1,83 D, qui est visqueux à cette basse température, ne rougit pas le tournesol, ne chasse pas l'acide carbonique du carbonate potassique, ni l'eau de l'hydrate potassique, et que le potassium ne se combinait pas avec le chlore. Ces résultats sont d'une très haute importance théorique.

GAZ. — DÉTERMINATION DE LA PESANTEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ. — M. *Regnault* (3) a publié un mémoire très complet sur les précautions à prendre pour arriver à la détermination exacte de la pesanteur spécifique des gaz. J'appelle toute l'attention du lecteur sur ce travail important, dont les détails dépassent les limites de ce Rapport.

L'une des précautions qui ont été observées par M. *Regnault* et qu'il recommande particulièrement, est d'employer comme contre-poids du ballon de verre que l'on pèse, un autre ballon de même grandeur qui fasse équilibre à l'extrémité de l'autre bras de levier de la balance. A cette occasion, M. *Dumas* a rappelé à l'Académie des sciences de Paris que cette découverte lui appartenait, mais que M. *Regnault* l'avait mise le premier en pratique. Ceci m'engage à signaler que la même précaution que M. *Regnault* a décrite en 1845 avait déjà été prise par M. le baron *Wrede* et *A. F. Svanberg* dans les pesées de gaz qui ont été mentionnées dans le Rapport 1842, p. 41.

M. *Regnault* a déterminé la pesanteur de l'air et a comparé à cette dernière celle du nitrogène, de l'hydrogène, de l'oxygène, et du gaz acide carbonique.

Nitrogène. La pesanteur spécifique de ce gaz, d'après la moyenne de 7 pesées, est 0,9713 : maximum 0,97155, minimum, 0,97108.

Hydrogène. La moyenne de 3 pesées a conduit à 0,06926 ; maximum 0,06932, et minimum 0,06923.

Oxygène. Moyenne de 4 pesées, 1,10563 ; maximum 1,10565, minimum 1,10525.

(1) Comptes-rendus, xx, 293.
(2) Bulletin de l'Acad. R. des Sc. de Bruxelles, xii, part. i, p. 225.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., xiv, 211, et Pogg. Ann., lxv, 395.

Acide carbonique. Moyenne de 5 pesées, 1,52901; maximum, 1,52915; minimum, 1,52900.

Les expériences ont montré que l'acide carbonique ne suit pas la loi de Mariotte, ainsi qu'on le savait auparavant; le coefficient de dilatation de l'air étant égal à 0,003663 (Comp. rapp. 1842, p. 16), celui du gaz acide carbonique est 0,0037099.

Lorsqu'on calcule les poids atomiques de l'hydrogène et du nitrogène d'après les pesanteurs spécifiques de l'hydrogène, du nitrogène et de l'oxygène, de M. *Regnault*, on obtient des nombres un peu plus élevés, particulièrement pour le nitrogène, que ceux qui ont été obtenus par les déterminations des poids atomiques qui inspirent le plus de confiance. Cela peut bien être dû à une petite erreur de part ou d'autre; mais il pourrait bien se faire que tous les gaz, ainsi que l'acide carbonique, éprouvassent une légère influence par la pression de l'air, bien que cette influence doive être très faible pour les gaz incoërcibles. Des pesées exactes du gaz oxyde nitreux à différentes pressions pourraient peut-être amener quelques éclaircissements à cet égard.

Effusion et transpiration des gaz. — M. *Graham* (1) a étudié la propriété des gaz de traverser des corps poreux, phénomène qui correspond à l'exosmose et à l'endosmose des liquides. Pour distinguer ce phénomène de la propriété des gaz de se répandre librement pour former un mélange uniforme, la *diffusion* des gaz, il désigne par *effusion* (2) la propriété des gaz de pénétrer à travers des membranes ou des corps poreux. Il appelle *transpiration* le passage des gaz au travers des corps poreux lorsqu'il y a le vide de l'autre côté du corps.

Il a déterminé la rapidité relative de l'effusion de différents gaz, et a trouvé que si l'on admet pour celle de l'air 1,000, celle de l'oxygène est 0,9500, celle de l'acide carbonique 0,812, celle de l'hydrogène carboné (il n'indique pas lequel des deux) 0,1322, et celle de l'hydrogène 3,613.

Pour déterminer la transpiration, il employait deux cloches de verre tubulées; la tubulure de l'une d'elles était bouchée par du gypse, et celle de l'autre, usée à l'émeri, pouvait s'appliquer exactement sur la première. Après avoir introduit un gaz dans la cloche inférieure, dont la tubulure était bouchée par du gypse, on faisait le vide dans la cloche supérieure, et une éprouvette à mercure indiquait la rapidité avec laquelle la transpiration s'effectuait. L'air transpirait plus rapidement que l'oxygène, l'hydrogène une fois et demie plus vite que l'oxygène, et l'acide carbonique, lors même que la cloche supérieure n'était pas vide d'air, mais contenait de l'air raréfié, transpirait plus vite que l'oxygène et que l'air atmosphérique.

(1) Chemical Gazette, n° 67, p. 334.

(2) Il aurait été plus exact de désigner cette propriété par *transfusion*.

Condensation des gaz. — Dans le rapport précédent, page 14, j'ai mentionné les résultats de quelques expériences de M. *Faraday* sur la condensation des gaz par le refroidissement et la pression réunis. Ces recherches ont été publiées (1) en détail pendant l'année qui vient de s'écouler; mais je dois renvoyer au mémoire original pour les détails exacts des manipulations, et je me bornerai ici à compléter les résultats que j'ai indiqués en partie dans le dernier Rapport.

Pour augmenter la force réfrigérante de l'acide carbonique solide, il plaçait un mélange de ce dernier et d'éther dans le vide, et déterminait la température à l'aide d'un thermomètre à alcool. L'alcool, comme on sait, ne se fige pas, mais il perd de sa fluidité, et devient visqueux. Ce thermomètre avait été gradué au-dessous de zéro avec des degrés de la même grandeur que ceux qui avaient été déterminés directement au-dessus de zéro. Dans le mélange d'acide carbonique et d'éther, et sous la pression ordinaire, il descendait à — 76°,668 centigrades (— 106° Fahr.). Lorsqu'on plaçait le mélange sous la cloche de la pompe, et qu'on y faisait le vide le plus rapidement possible, le thermomètre descendait à — 110° centigrades (— 166° Farh.); la volatilité de l'acide carbonique était tellement faible à cette température, que la pression sous le récipient n'était que de 1/24 d'atmosphère. Le baromètre extérieur marquait 29,4 pouces anglais, tandis que l'éprouvette de la pompe ne marquait que 1,2 pouces anglais; l'acide carbonique n'avait pas une tension plus considérable que l'eau à + 65° 1/2, ou que l'alcool à la température et sous la pression atmosphérique ordinaires.

La viscosité de l'alcool, à ces basses températures, rend l'indication du thermomètre peu exacte; car si l'alcool, en se retirant, laisse un enduit sur le verre, l'indication peut être inexacte de 3 ou 4 degrés. M. *Faraday* a observé les températures qui correspondent à la diminution de la pression.

Diminution de pression (pouces anglais)	Degrés du thermomètre Fahr. du bain.
de 1 pouce.	— 106°
10	112,5
20	121
22	125
24	131
26	139
27	146
28	160
28,2	166

L'acide iodhydrique se fige vers — 50°, et n'exerce pas à cette tem-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 257 et 232.

pérature une pression d'une atmosphère. A un demi-degré au-dessus, il fond, et exerce alors une pression d'une atmosphère. Il attaque vivement le cuivre, le laiton, le mercure et le mastic.

L'acide bromhydrique se condense vers — 72° 1/3, ou bien à une température un peu inférieure, et n'exerce pas la pression d'une atmosphère. Il se fige à une température beaucoup plus basse, et se maintient à l'état solide jusqu'à ce qu'il soit revenu à — 86°,67.

Le *surfluoride silicique* exige à — 106°,5 une pression de neuf atmosphères pour se liquéfier; il ne se solidifie pas. Dans un tube scellé à la lampe, il redevient gazeux à la température ordinaire de l'air; mais il se condense de nouveau sous une pression de trente atmosphères exercée par le gaz, lorsqu'on plonge le tube dans un bain de sel et de neige.

L'hydrogène phosphoré, exposé à une forte pression, et dans le bain froid sous le récipient de la pompe pneumatique, se liquéfie et produit une liqueur transparente et incolore, qui ne se solidifie pas, et qui reprend l'état gazeux dès que la pression diminue. Lorsqu'il est à l'état liquide et exposé à un froid très intense, il conserve la forme liquide sous une pression de deux ou trois atmosphères. La difficulté qu'on éprouve à le liquéfier la première fois, est due, à ce qu'il paraît, à un mélange d'hydrogène qui se forme ordinairement pendant la préparation.

Le *surfluoride borique* se condense à — 110°, et sous une forte pression, en un liquide très fluide et incolore qui ne présente pas trace de solidification. Dès que la température s'élève, ou que la pression diminue, il reprend l'état gazeux. Il jouit de la même fluidité que l'éther chaud.

L'acide chlorhydrique se condense à l'état liquide, mais n'a pas pu être solidifié. A — 72° 1/3, il exerce une pression de 1,8 atmosphère, et à 0° de 26,2 atmosphères.

L'acide sulfureux cristallise à — 76°; si l'on opère lentement, et que toute la masse ne se solidifie pas, on obtient des cristaux distincts et transparents qui sont plus pesants que l'acide liquide.

L'acide sulfhydrique (le *sulfide hydrique*) produit, à — 85°,6, des cristaux qui ressemblent à ceux du sel marin ou du sel ammoniac. Le sulfide hydrique solide est plus pesant que le sulfide liquide. Il exerce une pression plus faible que 1,8 d'atmosphère; le sulfide liquide ne se solidifie pas par l'évaporation à l'air, ainsi que le fait l'acide carbonique.

L'acide carbonique solide fond entre — 56°,5 et 57°,5, et exerce alors une pression de 5 1/3 atmosphères.

L'oxide chlorique donne naissance à des cristaux oranges et durs qui ressemblent beaucoup à ceux du bichromate potassique. Ils fondent à — 76°, et la partie fondue surnage sur les cristaux. A l'état solide, il se volatilise en si faible proportion, que le gaz dans le tube paraît à peine

coloré; d'où l'on peut conclure que la pression qu'il exerce est très faible. M. *Faraday* a fait observer que les cristaux, une fois fondus, ne se reproduisent plus à la température à laquelle ils s'étaient formés, mais qu'ils se reforment immédiatement lorsqu'on touche le liquide avec un fil de platine.

L'oxyde nitreux produit, vers — 100°, des cristaux incolores (*voyez* les données de M. *Natterer* dans le Rapport précédent, p. 32), et exerce dans cet état une pression inférieure à 1 atmosphère.

Le *cyanogène* se prend facilement en cristaux clairs et transparents, qui fondent à — 34°,44. Le cyanogène liquide est plus léger que l'eau; sa pesanteur spécifique est environ 0,866.

L'ammoniaque cristallisée est transparente, et fond à — 75°; les cristaux sont plus pesants que le liquide. Leur pesanteur spécifique, calculée d'après le volume de gaz ammoniac qu'ils produisent, est 0,731.

L'*hydrogène arseniqué* se condense en un liquide qui ne peut pas être solidifié à — 110°. A — 60° il exerce une pression de 0,94 atmosphère et à 0° de 9 atmosphères.

Les gaz qui suivent n'ont pas pu être condensés à — 110° et sous la pression indiquée à côté :

Hydrogène.	à	27 atmosphères.
Oxygène.		27
Nitrogène		50
Oxyde nitrique		50
Oxyde carbonique		40
Gaz oléfiant de houille		32

Dans le même appareil, dans lequel on pouvait comprimer le nitrogène et l'oxyde nitrique à 50 atmosphères, on n'a pu comprimer l'hydrogène qu'à 27 atmosphères, circonstance que M. *Faraday* attribue au grand pouvoir de transpiration de l'hydrogène à travers le mastic.

M. *Faraday* met hors de doute que lorsqu'on soumettra ces corps à une pression plus élevée et à une température plus basse que celles qu'on a pu obtenir jusqu'à présent, on réussira à les condenser aussi.

DÉTERMINATIONS DE POIDS ATOMIQUES. — M. *Pelouze* (1) a fait quelques expériences dans le but de déterminer plus exactement le poids atomique de quelques corps simples.

Phosphore. 100 p. d'argent dissoutes dans de l'acide nitrique exigeaient 42,74 p. de surchlorure phosphorique (PCl^3) pour en être précipitées. D'après cela, le poids équivalent du phosphore revient à 400,3; mais comme, dans cette opération, il se forme de l'acide phosphoreux qui

(1) Comptes-rendus, xx, 1047.

peut exercer une influence réductive sur l'argent, M. *Pelouze* n'envisage pas ce nombre comme parfaitement exact. Il n'a pas encore eu l'occasion d'employer le surchloride.

Arsenic. Pour enlever au surchlorure l'excès de chlore, il a été distillé sur du mercure ; après cette opération, son point d'ébullition était situé entre + 134° et 135°. Il a été décomposé ensuite de la même manière que le surchlorure phosphorique, et a conduit, pour le poids équivalent de l'arsenic, à 937,1, 937,4 et 937,9.

Silicium. En opérant de la même manière sur le chloride silicique, et déterminant la quantité employée de ce dernier, on a obtenu dans deux expériences les poids atomiques 266,01 et 267,00.

M. *Pelouze* a admis que l'acide silicique ne contient qu'un atome d'oxygène et adopte pour poids atomique 88,915.

Le *strontium* a conduit de la même manière, dans deux expériences, à 548,12 et 548,92 pour le poids atomique.

Le *barium* a donné, dans trois expériences, 857,94, 857,94 et 858,16.

Le *sodium* a conduit à 287,17 comme moyenne de trois expériences.

Le *potassium*, à 489,30.

Des expériences de ce genre sont d'une très haute importance. Ce n'est point que je considère les nombres de M. *Pelouze* comme plus exacts que ceux auxquels ont conduit les expériences de M. *Marignac*, mais parce qu'elles montrent que, lorsqu'on est parvenu à une grande proximité de la vérité, il est, dans l'état actuel, impossible d'obtenir une plus grande exactitude. Ceux qui s'occupent de recherches rigoureuses sur ce sujet arrivent toujours à de petites différences dans les résultats, sans qu'il soit possible de décider lequel s'approche le plus de la vérité, et sans qu'on puisse adopter l'un des résultats de préférence à l'autre. Heureusement que, dans l'état actuel de la science, il est assez indifférent de choisir l'un ou l'autre de ces nombres très rapprochés, pourvu que, le choix fait, on s'en tienne toujours au même nombre. La méthode suivie par M. *Pelouze* pour déterminer les poids atomiques du phosphore, de l'arsenic et du silicium, est sans contredit bien préférable à celle qui avait été employée antérieurement dans le même but ; cependant les expériences devraient être répétées un plus grand nombre de fois pour devenir complétement décisives. Ainsi les deux nombres qui ont été obtenus pour le silicium diffèrent d'une unité dans le troisième chiffre, ce qui est une différence trop grande et qui doit pouvoir être éliminée.

M. *Gerhardt* (1), en faveur de l'hypothèse que les poids atomiques des corps simples sont des multiples entiers du poids équivalent de l'hydro-

(1) Chemical Gazette, n° 78, p. 38.

gène, a essayé de prouver que le poids atomique du chlore, qui est un de ceux qui s'en écartent le plus, a conduit à un résultat erroné dans toutes les expériences antérieures qui ont été faites pour le déterminer. Dans ce but, il a cherché à montrer que, dans les expériences sur la décomposition du chlorate potassique en oxygène et chlorure potassique, une petite partie du chlorure potassique accompagnait l'oxygène sous forme de fumée et laissait un résidu trop faible; aussi tous ceux qui se sont occupés avant lui de cette détermination ont-ils cherché à écarter cette source d'erreur. Il s'est mis à l'abri de cette erreur en faisant passer le gaz au travers d'un tube en U garni de coton humide, puis par un autre tube contenant des fragments de ponce imbibés d'acide sulfurique, et est parvenu ainsi à avoir du chlorate potassique qui laissait un résidu de 60,947 à 60,952, d'où l'on obtient par le calcul $12,5 \times 36 = 450$ pour le poids atomique du chlore.

L'exactitude d'expérimentation de ce chimiste, la confiance qu'inspirent ses données, et surtout la rigueur dans l'appréciation de ses résultats, n'ont pas toujours été irréprochables. Dans ce cas-ci, en particulier, la fumée qui accompagne le gaz au commencement de l'opération, lorsque le sel est fondu, n'est pas du chlorure potassique, mais du chlorate potassique, de sorte que si l'on ne décompose pas aussi ce chlorate potassique, on ne peut pas calculer exactement le résultat de l'expérience; d'un autre côté, il croit avoir sauvé l'hypothèse de Prout en ayant rendu le poids équivalent du chlore un multiple entier de celui de l'hydrogène, et il ne se doute pas que de cette manière il en éloigne celui de l'argent, qui s'en approchait, d'après les déterminations antérieures de son poids équivalent.

Lorsqu'on voudra prouver qu'il y a une erreur dans le nombre qui exprime le poids équivalent du chlore, il faudra avoir recours à une autre méthode, et le déterminer au moyen de la combinaison du chlore avec un métal dont le poids atomique soit connu avec certitude, d'après ses combinaisons avec l'oxygène. Si alors on obtient une différence de 7 unités dans le troisième chiffre, le résultat aura de l'importance, pourvu toutefois que l'expérimentateur inspire de la confiance.

Mémoires sur les volumes atomiques. — Dans plusieurs Rapports antérieurs, il a été question de la détermination du volume atomique des corps simples, tant à l'état isolé qu'à celui de combinaison, car il n'est pas égal dans les deux cas. Ce sujet est d'une haute importance théorique. Nous avons vu que le volume atomique à l'état libre est toujours plus grand que lorsqu'on le détermine au moyen d'une combinaison; cela tient évidemment à ce qu'un corps simple solide, à l'état isolé, constitue une agrégation d'atomes simples réunis entre eux par la cohésion et séparés par des intervalles qui dépendent de la force de cohésion, de l'arrange-

ment géométrique des atomes (cristallisation), et enfin de la température. L'expérience nous apprend que la cohésion s'exerce inégalement dans les corps simples à des températures égales, ce qui nous conduit à admettre que la distance des atomes dans les corps simples solides doit être différente, et qu'il ne suffit pas de connaître le volume de l'agrégation pour pouvoir en conclure le volume de chaque atome qui la compose.

Lorsque les éléments se combinent en vertu de l'affinité chimique, et qu'il en résulte un corps solide, les conditions changent par l'apparition d'une nouvelle force qui, selon toute probabilité, réunit les éléments par le contact, ou du moins à une distance infiniment plus petite, pour former de nouveaux atomes composés qui sont retenus les uns aux autres par la cohésion et à des distances différentes, suivant la force de cohésion, la forme géométrique et la température. Par conséquent, toutes les fois qu'on veut déterminer le volume d'un atome élémentaire, qui probablement est invariable à l'état isolé et lorsqu'il est combiné, l'on a affaire avec plusieurs facteurs dont on ne peut pas déterminer la valeur, et sur lesquels repose cependant le résultat calculé de la recherche. Il n'est donc pas surprenant que des auteurs différents soient arrivés à des opinions différentes. Malgré cela, toutes les recherches sur ce sujet sont très importantes, et nous devons espérer qu'on arrivera plus tard, quoique pas de longtemps peut-être, à une connaissance exacte de cette question.

Le but de ce petit préliminaire était de faire comprendre pourquoi je n'entre pas dans tous les détails des travaux de ce genre dont je rends compte, et pourquoi je me borne le plus souvent à renvoyer le lecteur au mémoire original.

M. *Avogadro* (1) a publié sur ce sujet un mémoire fort intéressant. Il part directement du principe que, relativement au volume des atomes des éléments, on ne peut arriver à aucune conclusion à l'égard des volumes des molécules, c'est-à-dire d'un assemblage d'atomes élémentaires qui constituent la forme liquide ou solide d'un élément, mais qu'il faut chercher leurs volumes atomiques dans des combinaisons. Il a cherché à montrer que le volume atomique, tel qu'il se présente dans les combinaisons et qu'il désigne par nombre affinitaire, est différent pour les différents éléments; que celui de l'oxygène, ou de l'élément le plus électro-négatif, est le plus petit, et qu'il augmente de plus en plus jusqu'au potassium et au sodium, c'est-à-dire jusqu'aux éléments les plus électro-positifs où il est le plus grand. En admettant que celui de l'oxygène soit 1,0, celui de ces derniers sera à peine plus grand que 6,0. Toutefois, pour faciliter cette détermination, les poids atomiques de ces derniers ont été supposés plus faibles qu'on ne l'admet généralement, celui du potas-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 330.

sium au quart, et celui du sodium à la moitié des nombres adoptés. Sur le tableau qui réunit ces déterminations, on aperçoit des singularités bien inattendues : ainsi le volume atomique du carbone est 4,06, celui du phosphore 4,44, celui de l'or 4,67, et celui de l'arsenic 5,06.

M. *H. Kopp*, dont les travaux sur ce sujet se sont toujours distingués par l'exactitude des déterminations, la perspicacité dans le jugement, et une attention sévère sur tout ce qui peut contredire les conclusions auxquelles conduisent les expériences, lorsqu'on ne les considère pas sous toutes les faces, a publié un résumé (1) des nombreux mémoires qu'il a écrits sur cette question, et dont j'ai rendu compte dans plusieurs des précédents Rapports annuels. Je recommande ce travail important à l'attention des lecteurs.

Dans le Rapport de l'année dernière, page 15, j'ai parlé d'un mémoire de M. *Kopp*, dans lequel il a cherché à établir le rapport qui lie la constitution chimique des corps et leur poids atomique avec la pesanteur spécifique et le point d'ébullition. D'autres investigateurs qui ne partagent pas les mêmes opinions, particulièrement M. *Schrœder* et M. *Loewig*, ont considéré les exemples des points d'ébullition employés par M. *Kopp* comme n'inspirant pas une grande confiance. Ces objections ont engagé M. *Kopp* à faire de nouvelles recherches (2) sur les anomalies des points d'ébullition et sur les causes qui les engendrent. Il a montré à cette occasion la difficulté qu'on rencontre à se fier à des déterminations des points d'ébullition faites par des personnes différentes, parce que les causes de ces anomalies ne sont jamais, ou très rarement, prises en considération. Suivant l'opinion de M. *Kopp*, les corps isomères dont la composition rationnelle est différente devraient avoir le même point d'ébullition ; tels sont l'acétate méthylique et le formiate éthylique, dont la formule empirique est $C^6H^{12}O^4$; le formiate amylique et le valérate méthylique, dont la formule est $C^{12}H^{24}O^4$; et l'acétate amylique et le valérate éthylique, dont la formule est $C^{14}H^{28}O^4$. Dans les expériences qu'il a faites à ce sujet avec des matières qu'il avait préparées lui-même avec le plus grand soin pour arriver à une pureté absolue, il a employé le même vase pour l'ébullition, la même poudre pour faciliter l'ébullition, et le même thermomètre, de manière que les expériences soient parfaitement comparables. En opérant ainsi, il a trouvé que le point d'ébullition du *formiate éthylique*, dont la densité était 0,9188 à + 17°, est + 55°,3 sous la pression barométrique de 332''',5. Le point d'ébullition de l'*acétate méthylique*, qui est très difficile à obtenir parfaitement pur, est 55°,7 sous la pression de 335''',5 ; la pesanteur spécifique de cet éther était 0,919 à + 22°.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIV, 1-89.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 166,

Le *formiate amylique*, 0,8743 pes. sp. à + 22°, ne bout que très difficilement d'une manière égale ; il produit très fréquemment des soubresauts qui font monter le thermomètre immédiatement avant, et le laissent retomber après ; le point d'ébullition était à + 116° sous la pression de 331''',8.

Le *valérate méthylique*, pes. sp. = 0,8806 à + 16°, entrait en ébullition à 115° sous la pression de 334''',9.

L'*acétate amylique*, pes. sp. = 0,8572 à + 21°, entrait en ébullition à + 133°,3, sous la pression de 332''',2 et le *valérate éthylique*, pes. sp. = 0,8659 à + 18°, entrait en ébullition à 133°,2 sous la pression de 334''',1.

Ces expériences coïncident par conséquent avec la théorie autant qu'on peut le désirer. Il résulte en outre de cette théorie que si l'on connaît le point d'ébullition d'une combinaison de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, le point d'ébulition augmentera de + 19° pour chaque C^2H^2 qui entre dans cette combinaison. Si l'on part de $C^2H^2O^3 + \dot{H} = C^2H^4O^4$, qui est l'acide formique hydraté, dont le point d'ébullition est + 99°, on trouvera les points d'ébullition de l'acide acétique, de l'acide butyrique et de l'acide valérique, en ajoutant à celui de l'acide formique 1, 3 et 4 fois 19, car leurs formules s'obtiennent au moyen de celle de l'acide formique en y ajoutant 1, 3 et 4 fois C^2H^2. Les points d'ébullition que nous avons mentionnés dans ce qui précède ne coïncident pas parfaitement avec les données d'autres chimistes, mais les différences ne sont pas considérables. M. *Kopp* a décrit plusieurs autres expériences semblables.

Il n'a toutefois point gardé le silence sur les résultats qui ne s'accordaient pas avec cette loi. D'après les expériences de M. *Kopp*, le point d'ébullition de l'alcool était + 78°,8 sous la pression de 333''',1, de sorte que celui de l'esprit de bois devait être de 19° plus bas, savoir + 59°,8. M. *Kane* admet effectivement + 60° pour le point d'ébullition de l'esprit de bois. Mais M. *Kopp*, après avoir préparé de l'esprit de bois d'après les indications de M. *Kane*, et s'être assuré par l'analyse que ce corps possédait exactement la composition qu'on lui connaît, a trouvé qu'il entrait en ébullition à + 66° sous la pression de 333,'''4. Une portion moins pure d'esprit de bois, qui avait son point d'ébullition à 59°,7, renfermait, d'après l'analyse, plus de carbone et d'hydrogène que l'esprit de bois n'en doit contenir.

L'alcool amylique (huile de pommes de terre), qui renferme $3C^2H^4$ de plus que l'alcool vinique, avait son point d'ébullition à 133° sous la pression de 333'''. Si à + 78°,8 on ajoute 19 + 3, on obtient + 135°,5. Je renvoie, quant aux observations à faire sur ces approximations, à celles que j'ai faites dans le Rapport précédent, p. 16.

M. *Lœwig* (1) a publié un mémoire sur le rapport qui existe entre le poids atomique et le volume atomique de quelques combinaisons organiques liquides; le mémoire contient sur ce sujet plusieurs idées qui lui sont propres.

M. *Schrœder* (2) a poursuivi ses recherches sur ce sujet, en réfutant les observations de M. *Kopp*, qui lui a répondu (3).

M. *Gerhardt* (4) a publié quelques investigations sur les différences des points d'ébullition des combinaisons d'hydrogène et de carbone non oxygénées, qui tendent à montrer qu'un surcroît d'hydrogène baisse le point d'ébullition, et qu'un surcroît d'atomes de carbone l'élève, ainsi que cela doit être d'après l'inégale volatilité de ces éléments. Il a aussi cherché à déterminer de combien de degrés chaque équivalent de ces corps abaisse ou élève le point d'ébullition.

En réunissant, sous forme de tableau, des exemples tirés de déterminations antérieures de points d'ébullition, il est arrivé à conclure que chaque équivalent d'hydrogène abaisse le point d'ébullition de 5°,7. Dans une de ces comparaisons, pour laquelle il a déterminé lui-même le point d'ébullition, il a obtenu une différence plus considérable, savoir 7°,5, entre les points d'ébullition du cymène et de l'essence de térébenthine. Dans une autre comparaison concernant l'élévation du point d'ébullition par le carbone, il a trouvé dans cinq exemples une élévation de 27°,6 à 36° pour 1 atome de carbone. Or, comme tous ces résultats ne peuvent être que des approximations, il estime que les différences de plus de 1/4 des valeurs trouvées ne signifient rien, et en conclut que 1 équivalent d'hydrogène abaisse le point d'ébullition de 7°,5, et que 1 atome de carbone l'élève de 35°,5. Quelques lecteurs seront peut-être étonnés qu'on puisse tirer une conséquence quand on n'a que des comparaisons qui offrent un désaccord aussi complet; mais M. *Gerhardt* ne se laisse pas arrêter si facilement.

MM. *Plaifair* et *Joule* (5) ont communiqué un grand nombre d'expériences sur les volumes atomiques et les pesanteurs spécifiques. Le but qu'ils se proposaient était de déterminer le volume atomique des corps à l'état de dissolution, et de le comparer avec celui de l'état solide. Ils opéraient avec un petit instrument, semblable à un thermomètre, muni d'une tubulure à la boule, et gradué de telle manière que chaque degré correspondît à 1 grain d'eau; ils admettaient que 9° correspondaient à

(1) Pogg. Ann., LXIV, 209 et 5e5.
(2) Ibid., p. 367.
(3) Ibid., LXV, 107.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 107.
(5) Phil. Mag., XXVII, 458.

1 équivalent d'eau à 15°,66 ou à 60° Fahr. Ils pesaient d'abord le sel, puis l'eau, et fermaient ensuite la tubulure; le sel se dissolvait, et ils mesuraient ensuite sur la graduation du tube le volume de la dissolution à une température donnée. Le même instrument servait à déterminer la pesanteur spécifique. On y introduisait en premier lieu une dissolution saturée du corps dont on cherchait la pesanteur spécifique, ou bien un liquide dans lequel il était insoluble, tel que de l'essence de térébenthine ou du mercure; après cela on y introduisait le sel pesé, et l'on mesurait l'augmentation de volume. Dans ce procédé, les recherches scientifiques se font au pied de fabrique, pour économiser du temps et du travail, et pour faire beaucoup de besogne. Sans vouloir critiquer les efforts en vue d'une semblable économie, je ferai observer que, dans des recherches de cette nature, il est plus avantageux de procéder d'une manière diamétralement opposée, c'est-à-dire de ne chercher à économiser ni le temps ni la peine, pour arriver à un résultat aussi exact que possible. Leurs expériences les ont conduits à ce résultat bizarre, qui cependant avait déjà été observé par *Dalton*, à l'égard de plusieurs sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, savoir, que le sulfate magnésique et l'alun n'augmentent le volume de l'eau que tout juste de la quantité de l'eau de cristallisation qu'ils contiennent, de sorte que le volume du sel disparaît complétement.

En dissolvant un sel qui ne contenait point ou très peu d'eau, ils ont observé qu'un poids atomique correspondait à 9°, c'est-à-dire au volume d'un équivalent d'eau, ou bien à 2, 3, 4, etc., etc., fois 9°, avec une erreur d'observation de 2° sur 45. Par conséquent, un poids atomique de sulfate potassique augmentait le volume de l'eau de $2 \times 9 = 18$; un poids atomique de chlorure potassique, de $3 \times 9 = 27$. Ils ont soumis à cet examen un très grand nombre de sels, et ont trouvé que cette loi des multiples du volume d'eau se maintient avec une grande régularité. Les sels ammoniques ont seuls fourni une exception constante: ils occupaient un volume d'eau de plus que le sel potassique du même acide (comme si le sel ammonique était combiné avec un atome d'eau). Le volume qu'occupaient les sels doubles était égal à la somme des volumes des sels simples.

En appliquant le calcul aux pesanteurs spécifiques qu'ils ont déterminées par ce procédé, ils sont arrivés au rapport qui existe entre le volume des sels solides et celui des sels en dissolution : à l'état dissous les sels occupent un volume plus petit qu'à l'état solide, le rapport pour chaque volume est comme 9 : 11. Si l'on divise par 11 le volume spécifique des sels hydratés, qui en se dissolvant perdent leur volume, on obtient pour quotient le nombre d'atomes d'eau contenus dans le sel. Dans quelques cas on a obtenu le rapport de 9 à 10, comme entre l'eau et la glace.

En général, le quotient du volume atomique du sel solide, divisé par 11,

est le même que celui de son volume atomique à l'état de dissolution divisé par 9. Il y a cependant quelques exceptions. Ainsi le sulfate potassique, dont le volume atomique est 3 × 11 = 33 à l'état solide, est 2 × 9 = 18 à l'état de dissolution, ce qu'ils attribuent à une combinaison chimique du sel avec 1 atome d'eau. Les sels potassiques et ammoniques ont le même volume atomique à l'état solide, ainsi que cela a lieu pou tous les sels isomorphes. Le volume atomique des sels doubles est égal à la somme des volumes atomiques des sels simples qui les composent.

Nous venons de passer en revue les principaux résultats théoriques de ce travail, qui requiert un nouvel examen plus consciencieux, et que les auteurs ont promis de poursuivre.

M. *Holker* (1) a fait une recherche semblable en suivant exactement le même procédé, mais il n'a pas cherché à découvrir des rapports généraux sur le changement de volume. Les expériences paraissent avoir été faites avec un soin consciencieux, et le mémoire est sans prétention et profond. Il paraît que ce travail était connu des chimistes précédents, puisqu'il a paru pendant l'impression de leur mémoire. Ses résultats ne s'accordent cependant pas tous avec ceux de MM. *Plaifair* et *Joule;* il a trouvé entre autres que les sels isomorphes et anhydres, le chromate et le sulfate potassique, à poids atomiques égaux, diminuaient de volume en se dissolvant, de sorte que le volume de la dissolution était plus faible que la somme du volume de l'eau et de celui du sel: le premier diminuait de 11,09, et le second de 12,03. Le chlorure potassique, comparé au chlorure sodique, a produit une contraction de 7,46, et le second de 8,51, tandis qu'elle était égale pour le nitrate potossique et le nitrate sodique. Le sel ammoniac a donné une augmentation de 3,34.

CHANGEMENT DE VOLUME DU SULFATE SODIQUE PAR LA DISSOLUTION. — M. *Selmi* (2) a fait sur une dissolution de sulfate sodique la remarque suivante, qui est digne d'attention. Lorsqu'on dissout le sel cristallisé dans un poids égal d'eau à + 50°, qu'on verse la dissolution dans un tube de verre, qu'on ferme ce dernier hermétiquement avec un bouchon, et qu'on refroidit ensuite la dissolution à 0°, le sel ne cristallise pas; mais il cristallise immédiatement dès qu'on enlève le bouchon.

Lorsqu'on verse la dissolution chaude dans un ballon de verre à col long et étroit, dans lequel on introduit un thermomètre, qu'on ferme ensuite le col hermétiquement, que pendant le refroidissement à 0° on fait des traits sur le verre là où la liqueur s'arrêtait à 50°, puis, de 5° en 5°, qu'on retire ensuite le ballon de l'eau glacée, et qu'on l'ouvre, le sel commence à cristalliser, la température s'élève à + 17°,5 ou 18°, et le vo-

(1) Phil. Mag., XXVII, 207.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 123.

lume de la dissolution augmente de manière à être au même niveau qu'il était à + 43°. Si l'on replonge le ballon dans l'eau glacée pour accélérer le refroidissement, le volume de la masse continue à augmenter malgré le refroidissement, de telle façon que, lorsque la température est arrivée à 0°, la masse occupe le même volume que le liquide occupait à + 50°. Maintenant, si l'on réchauffe peu à peu la dissolution de manière à dissoudre le sel, le thermomètre monte, et le liquide baisse.

Isomorphie. — M. *Laurent* (1) a publié de nouvelles idées sur l'isomorphie et sur les types cristallins qu'il envisage d'un point de vue particulier. Selon lui, un cube peut être isomorphe avec un prisme rectangulaire, dont la base peut être un carré ou un rectangle et le prisme droit ou oblique, et avec un rhomboèdre. Il fonde cette idée cristallologique bizarre sur ce que dans la théorie de l'isomorphie on envisage la chaux carbonatée, dont l'angle est de 105°,5, comme isomorphe avec la giobertite $\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{Mg}}{\dot{\mathrm{Fe}}}\ \ddot{\mathrm{C}}\right)$, dont l'angle est de 107°,25, et avec plusieurs autres combinaisons intermédiaires d'acide carbonique avec la magnésie, la chaux et l'oxyde ferreux : ainsi un cube peut être isomorphe avec un rhomboèdre dont l'angle est de 89° à 91°,5.

M. *Laurent* envisage comme isomorphes des cristaux dont les axes sont sensiblement égaux et ont une inclinaison sensiblement égale, quel que soit le type auquel les cristaux appartiennent. Il a cité à l'appui de ses vues une foule d'exemples de la chimie organique et de la chimie inorganique. Je renvoie ses nouvelles idées à la critique des cristallographes.

M. *Th. Scheerer* (2) a signalé une nouvelle cause d'isomorphie dans les combinaisons chimiques. Il a trouvé que dans une combinaison de plusieurs atomes de magnésie avec un acide, 1 des atomes de magnésie peut être remplacé par 3 atomes d'eau, sans que la forme cristalline change; ainsi $\dot{\mathrm{Mg}}^3\dddot{\mathrm{Si}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}^2\dddot{\mathrm{Si}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ et $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{Si}} + 6\dot{\mathrm{H}}$ sont isomorphes. Cette observation est non seulement exacte pour la magnésie, mais elle s'applique aussi à l'oxyde ferreux, à l'oxyde niccolique et à d'autres bases isomorphes avec la magnésie. Il prétend également qu'une semblable substitution isomorphe peut avoir lieu entre 1 atome d'oxyde cuivrique et 2 atomes d'eau. Si ces observations se confirment dans la suite par des recherches plus étendues, elles auront une très haute importance et en susciteront plusieurs autres de même nature. Je reviendrai sur ce sujet dans le chapitre de la minéralogie, à l'occasion de l'aspasiolite, qui a donné lieu à cette observation.

(1) Comptes-rendus mensuels par A. Laurent et Ch. Gerhardt, p. 97.
(2) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 26.

CLASSIFICATION SYSTÉMATIQUE DES ÉLÉMENTS. — M. *Reinsch* (1) a fait connaître ses idées sur la classification des corps simples. Il débute par prononcer la condamnation de tout ce qui a été fait à cet égard jusqu'à présent, et, en particulier, des principes de classification que j'ai suivis. Dans une science, dit-il, tout système complet ne peut acquérir une base solide qu'autant qu'on classe les corps qui s'y rapportent d'après des lois immuables, et qu'on leur assigne leur place conformément à ces lois.

Or, le nœud qu'il s'agit de délier est précisément de trouver ces lois immuables. Si M. *Reinsch* les connaît, il aurait eu grandement raison de nous les faire connaître aussi ; car on ne peut pas envisager les motifs sur lesquels il base sa classification comme des lois immuables. L'un de ces motifs est, par exemple, que l'hydrogène et l'oxygène ne peuvent se combiner que dans une seule proportion, et il cite cette circonstance comme une des causes qui l'ont conduit à former sa première classe.

Voici en peu de mots son système :

1re CLASSE :		*Générateurs d'eau.*	Oxygène, hydrogène.
2e	—	*Générateurs de cyanogène*	Nitrogène, carbone.
3e	—	*Générateurs de sels.*	Chlore, brome, iode, fluor.
4e	—	*Générateurs de pyrites*	Phosphores, soufre, sélénium
5e	—	*Générateurs de bases*	*a.* Alcalis proprement dits : (ammonium), potassium, sodium, lithium.
			b. Alcalis terreux : barium, strontium, calcium, magnésium.
6e	—	*Générateurs de terres.*	*a.* Acides : bore, silicium.
			b. Bases : zirconium, glucinium, yttrium, thorium, aluminium.
7e	—	*Métaux.*	*a.* Difficilement oxydables : platine, palladium, iridium, or, rhodium (?), osmium (?).
			b. Générateurs de pyrites : arsenic, tellure, antimoine.
			c. Générat. de bases ; α) cérium, lanthane, zinc, cadmium ; β) bismuth, plomb, argent et mercure.
			d. Générateurs de terres : Tantale, titane, tungstène, urane.
			e. Générateurs de bases et d'acides : chrome, molybdène, manganèse et fer.

(1) Jahrb. für pract. Pharm. v. Herberger und Winckler, IX, 217.

Un proverbe français dit que : *le mieux est l'ennemi du bien.*

CLASSIFICATION SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES ORGANIQUES. — M. *Zenneck* (1) a cherché à résoudre un problème encore plus difficile, qui est de trouver une classification systématique des matières organiques. Ceci est non seulement difficile, mais c'est même impossible dans l'état actuel de la science. Une classification de cette nature exige une connaissance exacte de la composition rationnelle de la majeure partie des matières organiques, et nous ne la possédons pas jusqu'à présent.

Cette classification se fait d'elle-même pour les corps dont la composition rationnelle est connue, comme pour les huiles grasses et pour les combinaisons des oxydes éthylique, méthylique, amylique et énylique ; mais tout ce que l'on cherche à faire à l'égard des autres corps ne peut être qu'un jeu d'imagination que chacun fait à sa façon. C'est de cette nature qu'est la classification dont il est question ici. On sentirait immédiatement qu'il est de toute impossibilité d'en faire usage, si l'on essayait de la prendre pour base d'un traité de chimie organique ou d'un cours de chimie. Cette absence de bases solides est la cause qui a empêché toute personne douée d'un peu de perspicacité de faire une classification des substances organiques, et qui en a rendu l'essai si rare.

M. *Zenneck* a fait deux grandes subdivisions : 1° les matières organiques simples, et 2° les matières organiques composées. Les *matières simples* comprennent : 1° les carboxydes, 2° les carbhydrogénides, 3° les carbhydrides, 4° les carbazotides, et 5° les carbhydrazotides ; c'est-à-dire : 1° carbone avec oxygène, 2° carbone avec hydrogène, 3° carbone avec hydrogène et oxygène, 4° carbone avec nitrogène, et 5° carbone avec hydrogène, nitrogène et oxygène.

Dans la seconde catégorie se trouvent plusieurs corps qui contiennent de l'oxygène, comme la cire, le spermaceti, etc., etc.; et la troisième comprend dans une foule de subdivisions toutes les nombreuses combinaisons organiques non azotées, classées d'après l'imagination de l'auteur. Les *matières organiques composées* comprennent les sucs végétaux et animaux, etc., etc. Mais je crois devoir ne pas fatiguer plus longtemps l'attention du lecteur avec ce système.

MÉTALLOÏDES ET LEURS COMBINAISONS. — OXYGÈNE. — MÉMOIRES SUR L'OZONE. — Dans plusieurs Rapports antérieurs, nous avons rendu compte d'expériences et d'opinions diverses sur la cause de l'odeur qui accompagne les aigrettes et les décharges électriques dans l'air, et de celle de l'oxygène qui se dégage sous l'influence d'un courant galvanique dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. M. *Schœnbein* l'a attribuée à une matière particulière qui se dégage, qu'il a appelée *ozone*, et qui, d'après

(1) Jahrb. der pr. Pharm., XI, 297.

ses expériences, peut aussi être produite par voie chimique proprement dite, comme, par exemple, par la combustion lente du phosphore.

Cette matière intéressante a fait l'objet des investigations de plusieurs chimistes pendant le courant de l'année qui vient de s'écouler, au nombre desquels je citerai MM. *Schœnbein* (1), *Fischer* (2), et *Williamson* (3). Cette question peut être considérée maintenant comme résolue par l'excellent travail de M. *Marignac* (4), qui l'a conduit à admettre que l'ozone est de l'oxygène dans une modification différente de celle que l'oxygène présente dans l'air et dans l'oxygène ordinaire.

Voici les résultats de M. *Marignac :*

1° On obtient l'ozone en faisant passer un courant hydro-électrique dans de l'eau mélangée avec de l'acide sulfurique, et qui a été privée préalablement du nitrogène et de l'oxygène qu'elle pouvait contenir. Si l'on opère dans le vide, le gaz qui se dégage contient, au bout de deux heures, la même quantité d'ozone que celui qui se dégageait au commencement. La présence du nitrogène n'est donc pas nécessaire pour produire l'ozone, mais cette dernière ne se forme pas si le liquide est chaud.

2° Il ne se forme pas d'ozone lorsqu'on fait bouillir de l'hyperoxyde plombique dans de l'acide sulfurique dilué; et le corps qu'on avait obtenu en opérant de cette manière était une trace d'acide nitreux qui était mélangé avec l'oxygène, et qui rougissait mais ne décolorait pas le papier de tournesol.

La méthode la plus rapide pour produire l'ozone, et qui en fournit le plus, est de faire passer un courant d'air lent à travers un tube de verre d'un mètre de long et de 6 millimètres de diamètre intérieur, dans lequel on place des bâtons de phosphore à la suite les uns des autres.

4° L'air anhydre ne produit point d'ozone; le phosphore se recouvre d'une combinaison anhydre de phosphore et d'oxygène, et l'air qui sort du tube a seulement l'odeur du phosphore.

5° L'air qui a passé préalablement sur du cuivre en incandescence ne produit point d'ozone en traversant le tube de phosphore; mais dès que le cuivre est oxydé, la formation d'ozone commence lors même que l'air a perdu assez d'oxygène pour qu'une lumière s'y éteigne.

6° Le gaz oxygène pur ne produit pas d'ozone, il acquiert simplement l'odeur du phosphore.

7° Le gaz nitrogène, préparé par l'ébullition du nitrite ammonique, qu'on mélange avec 1/4 de son volume d'oxygène, donne naissance à de

(1) Pogg. Ann., LXV, 161; LXVI, 291. Phil. Mag., XXVII, 386.
(2) Pogg. Ann., LXVI, 161, 168.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 127. Phil. Mag., XXVIII, 372.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 252.



l'ozone dans les expériences précédentes, exactement comme l'air atmosphérique.

8° La présence d'une trace d'acide nitreux empêche la formation de l'ozone.

9° Le gaz acide carbonique ne produit pas d'ozone; mais quand il est mélangé avec 1/4 ou 1/3 d'oxygène, il en produit en passant sur le phosphore, mais peut-être en moins grande quantité que l'air. Si l'on enlève l'acide carbonique en faisant passer le mélange sur de l'hydrate potassique, de manière à laisser l'oxygène seul, la formation de l'ozone s'arrête.

10° L'hydrogène seul ne donne pas lieu à de l'ozone; mais si on le mélange avec une très petite quantité d'oxygène, il en produit plus que tout autre mélange de gaz ; le phosphore fume fortement dans ce mélange et s'échauffe au point que le gaz peut facilement s'enflammer. Cette circonstance a fait renoncer M. *Marignac* à suivre cette méthode pour préparer l'ozone à cause du danger.

11° Lorsqu'on fait passer dans un tube de verre chauffé à 300° ou 400° un mélange d'ozone et d'un autre gaz, toute trace d'ozone disparaît.

12° L'ozone paraît ne pas être absorbé par l'eau, l'acide sulfurique concentré, l'ammoniaque caustique, l'eau de baryte, ni le chlorure calcique.

13° Une dissolution d'iodure potassique, au contraire, absorbe l'ozone avec la plus grande facilité lorsqu'on y fait passer de l'air mélangé d'ozone; la liqueur jaunit et l'iode accompagne l'air qui sort, tandis que l'odeur de l'ozone disparaît. La liqueur redevient finalement incolore, et ne renferme alors que de l'iodate potassique et du carbonate potassique, engendré par l'acide carbonique de l'air.

14° Lorsqu'on fait passer l'air ozonisé en premier lieu sur du coton ou de l'asbeste humide pour le débarrasser de l'acide phosphoreux, puis sur de l'argent très divisé, tel qu'on l'obtient par exemple par la combustion de l'acétate argentique, l'odeur de l'ozone disparaît et l'argent se convertit en une masse noire qui, après avoir été bien séchée, ne produit par la calcination que de l'argent métallique qui reste, et de l'oxygène inodore qui s'échappe. L'ozone est aussi absorbé par d'autres métaux très divisés; mais si l'on a soin préalablement de dessécher complétement le mélange d'air et d'ozone, il n'exerce aucune action sur les métaux, pas même sur le zinc, et le mélange conserve l'odeur de l'ozone.

Si au contraire on enlève à l'air la majeure partie de l'eau, mais en en laissant un peu, l'ozone est absorbé par l'argent, et ce dernier se convertit en hyperoxyde argentique qui a une couleur brune et qui diffère de ce qu'on avait envisagé jusqu'à présent comme hyperoxyde argentique (qui est une combinaison de 4 at. d'hyperoxyde et de 1 at. d'oxysel, Rap-

port 1845, p. 105), en ce que l'hyperoxyde libre se décompose, au contact de l'eau, en oxygène qui se dégage et oxyde argentique qui reste.

M. *Marignac* a conclu de ces expériences que l'ozone est très probablement une modification particulière de l'oxygène; mais comme il ne peut pas être engendré par des gaz parfaitement secs, il laisse entrevoir, sans rien décider, que l'hydrogène pourrait peut-être aussi en faire partie.

Cette incertitude a été entièrement écartée par une expérience de M. *de la Rive* (1). On fond du chlorate potassique de manière à en chasser toute l'humidité, puis on en dégage un courant lent d'oxygène sec qu'on fait passer à travers un tube de verre d'une ligne de diamètre, dans lequel on a scellé deux fils de platine dont les extrémités sont très rapprochées; enfin, on met un des fils en communication avec le conducteur d'une machine électrique en mouvement, et l'autre avec le sol. La succession d'étincelles qui passent entre les deux pointes convertissent l'oxygène en ozone, qu'on peut reconnaître à l'odeur et à ses réactions, et particulièrement à l'aide de l'iodure potassique et de l'amidon, qui est le réactif le plus sensible. Dès que le courant électrique cesse, le gaz qui passe est de l'oxygène non modifié, qui ne présente aucune de ces réactions.

Nous sommes donc parvenus à ce résultat important, que l'ozone n'est pas un corps simple particulier ni une combinaison inconnue de deux éléments, mais de l'oxygène dans une modification allotropique différente de celle que présente l'oxygène ordinaire dans l'air, ou tel qu'on l'obtient par sa préparation chimique. La connaissance des modifications allotropiques des corps simples s'est enrichie par là d'un exemple très remarquable. De même que nous l'avons fait pour d'autres corps, nous pouvons représenter ces modifications de l'oxygène par les symboles $O\alpha$ et $O\beta$. $O\alpha$ se distingue de $O\beta$ par son odeur et par la propriété d'entrer en combinaison dans des circonstances dans lesquelles le dernier est complétement inactif, ainsi que cela arrive pour d'autres corps. Quant à savoir si ces deux modifications se conservent dans les combinaisons, ou si l'une d'elles seulement se conserve, et dans ce cas laquelle des deux se conserve, sont des questions dont nous devons attendre la solution de l'avenir. Nous avons vu que l'étincelle électrique convertit une certaine quantité de $O\beta$ en $O\alpha$, probablement une quantité correspondante à la capacité de l'étincelle, ce qui explique d'une manière satisfaisante l'odeur électrique. Nous connaissons en outre des corps qui s'oxydent à une température basse, tels que le phosphore, et qui donnent naissance à cette odeur; mais pour cela la présence d'un autre gaz que l'oxygène, comme de l'hydrogène, du nitrogène ou de l'acide carbonique, est absolument

(1) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandlingar, II, 173.

nécessaire, bien que nous ne sachions pas si cet autre gaz joue un rôle actif ou bien simplement le rôle passif de raréfier le gaz oxygène. Je rappellerai à cette occasion les réactions du phosphore sur l'oxygène, par la simple raréfaction, à l'aide de la pompe pneumatique, qui n'ont pas encore été expliquées d'une manière satisfaisante. Se forme-t-il aussi dans ce cas Oα ?

Il nous reste encore à examiner et comparer les propriétés chimiques de ces deux modifications allotropiques ; c'est un champ de recherches de la plus haute importance pour la science.

M. *Leuch* (1), dans une notice mystérieuse, nous a déjà appris que Oα (air galvanisé) peut être employé avec avantage et économie pour le blanchiment, et qu'il surpasse tous les autres moyens en usage pour décolorer.

OXYGÈNE DANS L'AIR DES MINES. — M. *Leblanc* (2) a examiné l'air des mines de Poullaouen et de Huelgoat, qui contiennent l'une et l'autre beaucoup de sulfures métalliques qui s'oxydent incessamment et donnent lieu à de l'eau de mine qui renferme du vitriol. Dans les endroits où l'accès de l'air n'était pas complétement empêché, l'oxygène avait diminué à 19 et 18 p. 100, et au-dessous. Lorsque la quantité d'oxygène s'était abaissée à 17 p. 100, les lampes ne brûlaient pas, mais la respiration n'éprouvait pas une gêne considérable. Dans un enfoncement d'une galerie, où personne n'avait pénétré depuis longtemps, et où par conséquent l'air était resté en repos parfait, l'air ne contenait que 9,9 p. 100 d'oxygène ; la personne qui a été le chercher n'a point éprouvé de sensation pénible en le respirant, mais il a donné lieu à des vertiges, et à une disposition aux vertiges, qui a duré quelque temps après. L'oxygène paraît ne pas être remplacé dans ces mines par de l'acide carbonique, bien que ce dernier s'y trouve en plus grande proportion que dans l'air atmosphérique.

HYDROGÈNE. — GAZ DÉTONANT. — M. *Bunsen* (3) a fait des expériences sur l'influence que les gaz étrangers peuvent exercer sur l'inflammabilité du gaz détonant. On sait, par des expériences plus anciennes, que lorsque la proportion du gaz étranger est considérable, le mélange d'air détonant ne s'enflamme plus. M. *Bunsen* a trouvé que l'inflammabilité ne diminue pas peu à peu à mesure que la proportion du gaz étranger augmente, mais qu'elle s'arrête à une limite bien marquée, au-delà de laquelle la plus faible quantité de gaz étranger fait complétement disparaître l'inflammabilité. Il a trouvé qu'un mélange de 100 parties de gaz

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXV, 191.
(2) Ann de Chim. et de Phys., XV, 488.
(3) Œfversigt af K. Vet. Akad. Förhandl., III, 27.

détonant, et de 282 parties de gaz acide carbonique, à une température de 5°,5, s'enflamme au moyen de l'étincelle électrique, et brûle presque complétement; mais un mélange de 100 parties d'air détonant avec 289 parties d'acide carbonique, n'a pas pu être allumé par dix étincelles électriques, qu'on a fait passer simultanément par le mélange : elles n'ont pas même produit la plus petite combustion partielle.

Vapeur d'eau. — M. *Regnault* (1) a publié les détails de ses expériences sur la tension de l'eau et de la vapeur d'eau, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 10. Après avoir exposé les tableaux de la tension de l'eau, qui se rapprochent beaucoup de ceux de M. *Magnus* (Rapport, 1845, p. 9), il a décrit les expériences qu'il a faites sur la pesanteur spécifique de la vapeur d'eau. Lorsqu'on la calcule d'après les pesanteurs spécifiques de l'oxygène et de l'hydrogène trouvées par M. *Regnault* (*voyez* plus haut), et dans la supposition que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène se condensent en 2 volumes de vapeur d'eau, on obtient le résultat théorique suivant :

$$\begin{array}{lr} \text{Hydrogène} \ldots \quad 0{,}06926 \times 2 = & 0{,}13852 \\ \text{Oxygène} \ldots\ldots\ldots\ldots = & 1{,}10563 \\ \hline & 1{,}24415 \end{array}$$

$$\frac{1{,}24415}{2} = 0{,}622075$$

Dans son Mémoire il a fait usage d'autres pesanteurs spécifiques pour les gaz, et a adopté le nombre 0,6219, ou 0,622 pour avoir un nombre rond. Les pesées directes de gaz qu'il a faites en se mettant à l'abri de l'influence de la pression atmosphérique, l'ont conduit à 0,62229, 0,62292, 0,62311 et 0,62377, nombres qui se rapprochent autant que possible du résultat théorique. Il s'agit encore de savoir à quel point la pression atmosphérique fait dévier de la loi de Mariotte la vapeur d'eau contenue dans l'air. Les expériences de M. *Schmeddink* (Rapport, 1834, p. 105, éd. S), ont montré que le volume de la vapeur d'eau, telle qu'elle se trouve dans l'air, est comprimé, ainsi qu'on pouvait le prévoir, *à priori*, d'un gaz aussi coercible. M. *Regnault* a fait des recherches sur ce sujet, et il a eu beaucoup de peine à arriver à un résultat décisif; cependant il admet que la vapeur d'eau dans l'air éprouve, à la température ordinaire, une compression qui équivaut, sans commettre une erreur notable, à une compression de 1/100 du volume théorique du gaz.

M. *Regnault* a fait en outre d'excellentes expériences sur la manière de déterminer l'humidité de l'air au moyen d'hygromètres. Il a trouvé que des hygromètres à cheveux, construits avec la même espèce de cheveux, et

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 291.

ces derniers préparés en même temps pour ce but, ne donnent pas, il est vrai, des résultats exacts, mais qu'ils sont du moins comparables entre eux; tandis que des hygromètres qui ont été fait avec des cheveux d'espèces différentes, et qui n'ont pas été soumis ensemble à la préparation nécessaire, ne donnent point de comparaisons exactes. Les hygromètres à condensation, au contraire, à l'aide desquels on détermine directement le point de rosée de l'air, méritent de beaucoup la préférence. L'hygromètre de Daniell, dont on se sert ordinairement, offre cependant cette cause d'erreur, que l'éther qui s'évapore ne produit pas une température uniforme à la surface et à la partie inférieure, de sorte que le thermomètre n'indique pas d'une manière exacte le point de rosée; les degrés de l'échelle sont en outre si petits, que l'observation est incertaine.

M. *Regnault* a indiqué une autre construction qui remplit complétement le but qu'on se propose. C'est un petit parallélipipède en argent, mince et poli extérieurement, de 40 millimètres de hauteur, et de 20 millimètres de largeur, qui, dans sa partie supérieure, est munie d'une tubulure cylindrique courte, dans laquelle on peut cimenter un tube de verre ouvert aux deux bouts. Ce tube porte latéralement un autre tube plus mince scellé perpendiculairement au tube droit. On introduit par le tube fixé dans la tubulure un thermomètre dont la boule doit se trouver au centre du parallélipipède, et en outre un autre tube plus étroit, ouvert aux deux bouts, et dont l'extrémité inférieure atteint le fond du petit appareil. Cela posé, on bouche le tube fixé dans la tubulure, et l'on remplit l'appareil d'éther par le tube étroit. Si maintenant on adapte un aspirateur au tube horizontal, l'aspiration fait entrer de l'air par le tube vertical; cet air, qui traverse l'éther, le refroidit par l'évaporation qu'il produit, en même temps qu'il le mélange, de sorte que la température est uniforme, et le thermomètre indique bien la température de l'éther au moment où les parois polies du parallélipipède se recouvrent de rosée. Les degrés de l'échelle du thermomètre peuvent être aussi grands qu'on le désire, de sorte que l'opération peut se faire avec la plus grande exactitude. On détermine d'abord approximativement le point de rosée par une expérience préliminaire, c'est-à-dire la température à laquelle l'argent se recouvre d'un nuage, et celle à laquelle ce dernier disparaît, températures entre lesquelles le point de rosée exact doit se trouver, puis on ralentit l'aspiration, et l'on cherche le point de rosée exact entre ces deux températures extrêmes, ce qui permet de le déterminer à 1/10 de degré près.

Quant au psychromètre, M. *Regnault* a montré que les formules qui servaient à en calculer les indications ne conduisent pas à des résultats exacts, et que, pour le moment, on ne peut pas trouver une formule parfaitement exacte.

M. *Belli* (1) a décrit un autre hygromètre à condensation qui est plus compliqué et inférieur à celui de M. *Regnault*.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA GLACE. — M. *Desains* (2) a fait des expériences sur la chaleur spécifique de l'eau solide, c'est-à-dire de la glace. Il a trouvé qu'elle variait entre 0,505 et 0,521. La moyenne, 0,513, est de peu de chose supérieure à la moitié de la chaleur spécifique de l'eau liquide.

M. *Person* (3) est arrivé à un résultat à peu près semblable ; il admet qu'elle est comprise entre 0,50 et 0,56, et envisage le dernier chiffre comme le plus exact, parce que, dans cette supposition, la chaleur spécifique du poids atomique devient 0,63, résultat qui s'accorde avec les expériences de M. *Regnault* sur la chaleur spécifique de l'oxyde zincique et de l'oxyde manganique.

DILATATION DE LA GLACE PAR L'ÉLÉVATION DE LA TEMPÉRATURE. — Tout le monde sait que l'eau se dilate entre + 4° et 0°. Les expériences de M. *Petzholdt* avaient semblé indiquer que la glace présentait la même anomalie, c'est-à-dire qu'elle se dilatait à mesure qu'elle se refroidissait. M. *Brunner* (4), sous la direction de M. *Magnus*, a fait de nouvelles recherches sur ce sujet, et a montré que c'est le contraire qui a lieu. En pesant de la glace dans de l'huile de naphte et dans de l'essence de térébenthine, à des températures basses, il a trouvé que la pesanteur spécifique de la glace à 0° est 0,9180 ; à — 3°,3 elle est 0,91837, à — 14°0,92959, et à — 19°0,93014, d'où il résulte que la dilatation de la glace par la chaleur (ou la contraction par le froid) est plus grande que celle d'aucun autre corps solide connu. M. *Marchand* (5) a confirmé la dilatation de la glace par la chaleur en pesant de la glace, à différentes températures, dans du mercure refroidi.

NITROGÈNE. — ACIDE NITRIQUE. — M. *Barreswil* (6) a indiqué que, pour purifier de l'acide nitrique qui contient de l'acide chlorhydrique, on n'a qu'à le soumettre à la distillation ; l'acide chlorhydrique passe le premier, avec un peu d'acide nitrique, et forme un mélange qui, suivant la proportion d'acide chlorhydrique qui se trouvait dans l'acide nitrique, peut équivaloir à 1/8 ou 1/4 du poids de l'acide employé, et qui peut servir à des opérations pour lesquelles l'acide chlorhydrique ne produit pas d'effets nuisibles. On recueille dans un autre récipient l'acide qui passe ensuite, et qui est parfaitement pur. J'ai essayé souvent, il y a plusieurs

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 506.
(2) Pogg. Ann., LXV, 435.
(3) Pogg. Ann., LXV, 439.
(4) Pogg. Ann., LXIV, 113.
(5) Journ. für pr. Chem., XXXV, 255.
(6) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 122.

années, de préparer de l'acide pur par cette méthode facile, et j'ai obtenu un acide dont quelques gouttes ne troublaient pas une dissolution étendue de nitrate argentique ; mais, en versant quelques gouttes de nitrate argentique dans une demi-once de l'acide, le mélange ne tardait pa à devenir opalin. M. *Wackenroder* (1) a fait la même observation, de sorte que cette méthode ne paraît pas pouvoir inspirer une grande confiance.

ACIDE NITRIQUE DANS LA GRÊLE. — On sait que la pluie qui tombe par un orage accompagné de beaucoup d'éclairs contient souvent un peu d'acide nitrique, dont on attribue la formation à la combustion du nitrogène par la foudre. M. *Ducros* (2) a décrit des expériences qu'il a faites sur des grêlons qui avaient une saveur piquante, et qui contenaient de l'acide nitrique libre et même du nitrate potassique, bien qu'en très petite quantité.

AMMONIAQUE DANS L'AIR. — M. *Græger* (3) a fait des expériences dans le but de déterminer la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air. Il a fait passer de l'air à travers de l'acide chlorhydrique, a ajouté ensuite du chlorure platinique, évaporé à siccité à une douce chaleur, et repris le résidu par un mélange d'alcool et d'éther. 36 pieds cubes d'air ont fourni de cette manière 6 milligrammes de chlorure platinico-ammonique, ce qui correspond à 0,4575 milligrammes d'ammoniaque. Des expériences répétées sur de l'air recueilli avant et après l'orage lui ont toujours donné à peu près le même résultat. M. *Liebig*, dans sa dissertation sur l'origine du nitrogène dans le règne végétal (Rapport 1844, p. 316), a supposé que 20,8 pieds cubes d'air contiennent 1/4 de grain d'ammoniaque, ce qui correspond à 13 1/2 milligrammes, ou bien à 23,36 milligrammes sur 36 pieds cubes, c'est-à-dire un peu plus de 50 fois plus que M. *Græger* n'en a trouvé.

SOUFRE. — NOUVEAUX ACIDES. — M. *Plessy* (4) a découvert un nouvel acide du soufre qui renferme 5 atômes de soufre, et qu'on peut appeler *acide pentathyonique*. Il se forme lorsqu'on dissout du chloride sulfurique dans de l'eau saturée de gaz acide sulfureux. Pour le préparer, on sature 1500 grammes d'eau par du gaz acide sulfureux et l'on y dissout ensuite 30 grammes de chloride sulfurique. Ce dernier s'y dissout sans déposer du soufre, tandis que lorsqu'on le mélange avec de l'eau pure il en dépose. Cela posé, on sature la liqueur par de l'acide sulfureux, on y dissout une nouvelle portion de chloride sulfurique, on répète cette opération encore

(1) Archiv der Pharm., XLI, 167.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 273.
(3) Archiv der Pharm., XLIX, 35.
(4) Comptes-rendus, XXI, 473.

trois ou quatre fois, puis on évapore la liqueur à feu nu, en la faisant bouillir jusqu'à ce qu'elle soit réduite à la moitié du volume primitif. Il faut nécessairement que la liqueur bouille ; car le chloride sulfurique contient toujours plus ou moins de sesquichlorure, S-Gl + SGl, qui donne naissance à de l'acide trithyonique et à de l'acide tétrathyonique, que l'ébullition détruit en produisant un dépôt de soufre. Quand l'acide a suffisamment bouilli, il ne précipite pas le chlorure mercurique et produit avec le nitrate mercureux un précipité d'un beau jaune. Lorsqu'il renferme ces acides étrangers, il produit avec le premier sel un précipité blanc, et avec le second un précipité jaune-brun. Après le refroidissement, on sature la liqueur avec du carbonate plombique passé au tamis de soie ; elle donne lieu à un précipité abondant de chlorure plombique, qu'on recueille sur une batiste, et qu'on exprime lorsque la liqueur est égouttée. On mélange ensuite la liqueur filtrée avec de l'acide sulfurique, en ayant soin de n'ajouter que la quantité nécessaire pour précipiter l'oxyde plombique. La liqueur acide filtrée doit encore être évaporée jusqu'à ce qu'elle acquière une pesanteur spécifique de 1,09 à 1,11, époque à laquelle son volume doit être à peu près de deux décilitres. Après le refroidissement, on la sature par du carbonate barytique, on filtre et on précipite par un mélange d'alcool anhydre et d'éther ; on exprime le précipité cristallin, on le redissout dans l'eau, et on l'en sépare à l'état cristallisé en y ajoutant de l'alcool. Pour s'assurer de la pureté du sel, on en sèche une petite portion, on la pèse et on la calcine. Si l'opération a été conduite convenablement, le reste est de 52,4 p. 100 de sulfate barytique. Le sel pur ne doit pas laisser plus de 52,3 p. 100, de sorte qu'il faut redissoudre le sel dans l'eau et le précipiter par l'alcool jusqu'à ce qu'il ne laisse après la calcination que 52,3 de résidu. Ce sel barytique est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Soufre.	37,87	5	36,054
Baryte.	34.12	1	34,313
Oxygène. . .	30,01	6	21,552
Eau		2	8,080
	102,00		

L'excès de soufre, 1,82 p. 100, que l'analyse a donné, relativement au calcul, exige une nouvelle analyse plus rigoureuse ; car on ne peut pas attribuer cet excès à la présence des autres acides qui renferment moins de soufre relativement à l'oxygène. D'après la formule $S^5 O^5$, le sel contiendrait 37,4 p. 100 de soufre, mais il est vrai 1,5 p. 100 de baryte de plus que l'analyse n'en a fourni. Les nombres cités présentent un excès de 2 p. 100 qui n'a pas été indiqué dans la somme qui se trouve dans le Mé-

moire, où la somme est exactement 100. Il paraîtrait qu'il y a une faute d'impression, 37,87 au lieu de 35,87, car le résidu que laisse le sel après la calcination, 52,3 correspond exactement avec la formule.

L'acide pentathyonique est d'après cela $S^5 O^6$ à l'état anhydre, et sature 1 atome de base. On pourrait le considérer comme une combinaison copulée, formée d'un autre acide du soufre et d'un oxyde de soufre ($\dddot{S}$ + $S^2 O^3$) ; mais pour le moment on n'est pas mieux fondé à avancer une hypothèse à son égard, que sur les autres acides du soufre qui contiennent plus d'un atome de soufre.

Les propriétés de cet acide ont été peu étudiées jusqu'à présent. M. *Plessy* a fait observer qu'il supporte l'ébullition sans se décomposer d'une manière notable. On ne connaît pas les propriétés de l'acide concentré. L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid. L'acide nitrique le suroxyde et précipite une partie du soufre à l'état libre. La dissolution de l'acide ne précipite pas les dissolutions de zinc, de cuivre, de fer, ni celle du chlorure mercurique, qui cependant se trouble à la longue et dépose du soufre. Avec le nitrate mercureux, il produit un précipité d'un beau jaune dont la couleur est stable, et avec le nitrate argentique un précipité jaune, qui ne tarde pas à passer au brun chocolat.

M. *Plessy* a signalé, comme nouveau, un autre acide qui se forme lorsqu'on dissout du chlorure sulfurique dans de l'eau saturée de gaz acide sulfureux, et dont la composition est représentée par $S^2 O^5$, qui est la formule de l'acide tétrathyonique, dont il diffère par quelques propriétés. On sature 1500 grammes d'eau par du gaz acide sulfureux, on ajoute ensuite 150 grammes de chlorure sulfurique, et l'on recommence à y faire passer du gaz acide sulfureux pour bien mélanger le liquide par l'agitation que produit le gaz. Le chlorure se dissout peu à peu, et rend le liquide épais et pâteux; on interrompt alors l'opération. Il paraîtrait, d'après cela, que M. *Plessy* s'est peu inquiété de la nature des corps qu'il a appelés chlorure ou chloride de soufre, et qu'au lieu du premier, il a employé une dissolution de soufre dans le chlorure, dont l'excès de soufre s'est séparé à l'état de $S\gamma$ pâteux.

L'acide se purifie du reste comme le précédent; on le fait bouillir quelques minutes, on le sature par du carbonate plombique, et ainsi de suite. On précipite le sel barytique à l'état cristallisé, au moyen de l'alcool, jusqu'à ce qu'un essai laisse, après la calcination, un résidu de 61,4 p. 100 de sulfate barytique. Le sel barytique de cet acide est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Soufre	33,84	4	33,871
Baryte.	41,29	1	40,295
Oxygène. . .	24,87	5	21,090
Eau		1	4,744

$= \dot{B}a\,S^2\,\dot{O}^5 + \dot{H}$, et ne diffère que par 1 atome d'eau du tétrathyonate barytique cristallisé qui a été décrit par MM. *Fordos* et *Gelis*. Il a ajouté à cela que les sels à base alcaline que forme cet acide se décomposent lorsqu'on chauffe leurs dissolutions à 40 ou 50°; ils précipitent du soufre, et donnent naissance à du trithyonate, ce qui n'a pas lieu avec les sels que forme l'acide de MM. *Fordos* et *Gelis*.

Ces deux acides ont été jusqu'à présent trop peu étudiés pour qu'on puisse décider s'ils sont isomères, ou bien s'ils constituent un seul acide qui, dans certaines circonstances, jouit de propriétés différentes.

M. *Plessy* a fait observer en outre que lorsqu'on ne sature le nouvel acide qu'à moitié, par la potasse, il donne un sel acide qui produit les mêmes réactions que le nouvel acide; mais que si on le sature entièrement, on obtient le même sel potassique qu'avec l'ancien acide tétrathyonique. M. *Plessy*, qui semble admettre l'existence d'acides polybasiques, représente ce nouvel acide par la formule $S^8\,O^{10}$, et le considère comme un acide bibasique.

ACIDES DITHYONIQUES COPULÉS. — Dans le Rapport précédent, page 52, j'ai donné un court extrait des expériences de M. *Kolbe*, sur l'action du chlore sur le sulfide carbonique et sur les acides qui en résultent. M. *Kolbe* a achevé et publié (1) ses expériences avec beaucoup de détails, et a complété les données antérieures sur ces acides, qui sont tous formés d'acide dithyonique combiné avec différentes copules.

ACIDE CHLOROXALO-DITHYONIQUE. — *Oxalchlorid-dithyonsæure.* M. *Kolbe* appelle cet acide *kohlenchlorid-unterschevefelsæure.* (Régulièrement il devrait s'appeler *kolsuperchlorur-dithyonsæure* (2) (acide formé d'acide dithyonique, copulé avec du surchlorure carbonique), mais comme le carbone qu'il contient s'y trouve à l'état de radical de l'acide oxalique, et dans une modification allotropique très différente, et beaucoup plus électro-négative que dans l'oxyde carbonique et dans l'acide carbonique, j'ai cru qu'il serait plus exact d'exprimer cette circonstance par le nom d'acide chloroxalo-dithyonique.) On obtient une combinaison de cet acide avec la potasse, lorsqu'on dissout, jusqu'à saturation, dans une dissolution d'hydrate potassique, du sulfite de surchloride carbonique ($\ddot{S} + C\,Cl^2$, ou la combinaison qui se forme quand on traite le sulfide carbonique par l'eau régale). Pour enlever l'excès de sulfite, on soumet la dissolution à la distillation, pendant laquelle il passe avec l'eau. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à pellicule, et le sel cristallise pendant le

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 145.

(2) Je laisse ici le nom allemand parce que, dans ce cas comme dans beaucoup d'autres, que nous verrons plus bas, ces noms allemands composés ne peuvent pas se traduire convenablement par un seul ou deux mots français. (*Note du traducteur.*)

refroidissement. L'eau-mère contient beaucoup de chlorure potassique et un peu de sulfate potassique. Une seconde cristallisation du sel qui se dépose suffit, le plus souvent, pour l'obtenir à l'état de pureté. D'après l'analyse, le sel anhydre est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	4,9	2	5,1
Chlore	44,7	6	44,6
Soufre.	13,2	2	13,5
Oxygène.	17,4	5	17,0
Potasse	19,8	1	19,8

$= \dot{K} + (\ddot{\dddot{\bar{S}}} + \bar{C}Cl^3)$. Ce sel est une combinaison d'un atome de potasse avec un atome d'acide dithyonique copulé avec du surchlorure carbonique, ou plutôt avec du chloride oxalique.

La meilleure manière d'obtenir l'acide chloroxalodithyonique est de décomposer le sel barytique, dont nous indiquerons la préparation plus bas, par de l'acide sulfurique. On enlève l'acide sulfurique en excès par du carbonate plombique, et ensuite le plomb, dissous dans la liqueur, par un courant d'hydrogène sulfuré. La dissolution de l'acide cristallise pendant l'évaporation en petits prismes incolores ; quand ces derniers ont été complétement desséchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ils présentent une masse solide, blanche, opaque et inodore, qui tombe rapidement en déliquescence à l'air, et dont il est très difficile d'enlever les dernières traces d'eau hygroscopique. La composition de cet acide dans cet état est représentée par la formule $\dot{\bar{H}}\,\ddot{\dddot{\bar{S}}} + \bar{C}Cl^3 + 2\dot{\bar{H}}$. A 130°, il fond dans l'eau de cristallisation ; à 160°, il entre en ébullition, et perd de l'eau qui entraîne une partie de l'acide en se volatilisant ; la majeure partie se décompose en acide chlorhydrique, acide sulfureux et acichloride carbonique ($\bar{C}Cl^2 + \ddot{C}$). On peut faire bouillir la dissolution aqueuse de cet acide sans qu'elle se décompose. L'acide nitrique, l'acide chromique et l'eau régale ne le décomposent pas, ni même par l'ébullition. Il constitue un acide puissant, doué d'une saveur acide très prononcée ; quand il est mélangé avec des acides inorganiques volatils, il les chasse tous par la distillation et décompose tous les chlorures à bases puissantes.

Cet acide donne naissance à des sels particuliers qui ont généralement une saveur âpre et presque métallique ; ils se décomposent par la distillation sèche, laissant pour résidu une combinaison du radical de la base avec du chlore, et dégageant des volumes égaux de gaz acide sulfureux et de gaz aci-chloride carbonique. Ces sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel potassique*, qu'on obtient en saturant l'acide par la potasse, cristallise en tables transparentes minces qui contiennent 2 atomes ou 7 p. 100 d'eau, qu'elles perdent en partie à l'air par l'efflorescence, et entièrement à 100°. Quand ce sel est anhydre, il supporte une température de près de 300° sans se décomposer.

Le *sel sodique* se prépare au moyen de l'hydrate sodique, comme le précédent; mais il est beaucoup plus soluble que ce dernier, et cristallise en tables rhomboïdales minces qui s'effleurissent à l'air.

Le *sel ammonique* s'obtient de la même manière que les précédents, et cristallise, par l'évaporation spontanée, en grands prismes irréguliers qui ne s'effleurissent pas à l'air. A la sublimation, il produit un sublimé de sel ammoniac, et du gaz acide sulfureux et aci-chloride carbonique.

Le *sel barytique* se prépare en saturant de l'eau de baryte par du sulfite de surchloride carbonique. Il se forme une quantité notable de sulfate barytique qui résulte de l'action de l'aci-chloride sur l'air. Après avoir filtré la liqueur, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu avec de l'alcool. On ramène la dissolution à un moindre volume par la distillation, et l'on obtient, par le refroidissement, le sel barytique cristallisé en petites lames cristallines incolores. Une seconde cristallisation dans l'eau, par l'évaporation spontanée, le fournit en tables d'une plus grande dimension, contenant 1 atome ou 3,3 p. 100 d'eau de cristallisation, qui n'en est chassé complétement que vers 150°.

Le *sel plombique* s'obtient en saturant l'acide par du carbonate plombique. Il cristallise, par l'évaporation spontanée, en grandes tables contenant 2 atomes ou 5,6 p. 100 d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 100°. Il se décompose au-dessus de 150°; il est très soluble dans l'eau; la dissolution rougit le papier, et a une saveur âpre et douceâtre.

Lorsqu'on fait bouillir le sel neutre avec de l'oxyde plombique, il en dissout, et donne naissance à un sel basique très soluble qui a une réaction alcaline, qui se trouble à l'air sous l'influence de l'acide carbonique, et qui se réduit en une masse amorphe par la dessiccation dans le vide.

Le *sel cuivrique* cristallise en tables bleues qui contiennent 5 atomes d'eau, dont 2 atomes s'échappent à 180°, et dont les autres atomes ne se séparent du sel qu'à une température supérieure, à laquelle le sel se décompose.

Le *sel argentique* cristallise, par l'évaporation dans le vide, en prismes transparents et incolores, qui contiennent 2 atomes ou 5,5 p. 100 d'eau, qui en sont chassés à 100°.

Lorsque le sel est bien sec, il noircit lentement à la lumière; mais, en dissolution, il noircit rapidement, soit à la lumière, soit par l'ébullition. Il a une saveur douceâtre et métallique.

FORMYLSUPERCHLORUR-DITHYONSÆURE. — *Acide dithyonique copulé*

avec du surchlorure formylique. Lorsqu'on plonge un morceau de zinc dans une dissolution aqueuse d'acide chloroxalodithyonique, le métal s'y dissout, comme le ferait un sel dans l'eau, sans qu'il se dégage de l'hydrogène. Sur un atome d'acide chloroxalodithyonique, il se dissout 2 atomes de zinc, et la liqueur renferme ensuite deux sels zinciques, savoir : 1 atome de chlorure zincique et 1 atome du sel zincique d'un nouvel acide, qui résulte de ce que 1 atome de zinc s'est emparé d'un équivalent de chlore de l'acide pour former du chlorure zincique, tandis que ce chlore a été remplacé par un équivalent d'hydrogène qui a été mis en liberté par l'oxydation de l'autre atome de zinc.

D'après cela, la composition de ce nouvel acide doit être exprimée par la formule $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{S}}} + \bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{Cl}}^2$, qui représente de l'acide dithyonique combiné avec du surchlorure formylique faisant fonction de copule.

Si l'on précipite par du carbonate potassique la dissolution bouillante du sel zincique, qu'on filtre, qu'on évapore à siccité, et qu'on reprenne le résidu avec de l'alcool bouillant de 96 p. 100, on obtient, par le refroidissement, des écailles cristallines, qui sont le sel potassique.

D'après l'analyse, ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	5,6	2	5,9
Hydrogène	0,5	2	0,5
Chlore.	35,0	4	34,8
Soufre.	16,0	2	15,0
Oxygène.	19,3	5	19,8
Potasse	23,6	1	23,2

$= \dot{\mathrm{K}} + (\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{S}}} + \bar{\mathrm{C}}\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{Cl}}^2)$. L'analyse confirme par conséquent pleinement la composition qui avait été déduite de la réaction du zinc sur l'acide chloroxalodithyonique. Il est donc superflu de reproduire les analyses d'un grand nombre d'autres sels qui constatent tous également l'exactitude de cette formule.

Pour extraire l'acide du sel potassique, on dissout ce dernier dans de l'alcool de 0,84 D, et l'on précipite la potasse par un très petit excès d'acide sulfurique. On filtre la liqueur, et on l'évapore à une douce chaleur jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique (si le sel n'était pas exempt de chlorure potassique) en soit chassé. L'acide qui reste est coloré ; on le mélange avec de l'eau, on précipite l'excès d'acide sulfurique par de l'eau de baryte, on filtre, on évapore autant que possible sans décomposer l'acide, puis on agite le sirop épais avec de l'éther, qui en sépare les sels qu'il pouvait encore contenir. Après l'évaporation de l'éther, il reste un sirop très acide, mais coloré ; on le décolore en y dissolvant de l'oxyde

plombique, et en précipitant ce dernier par l'hydrogène sulfuré, opération dans laquelle le sulfure plombique entraîne avec lui la matière colorante. En faisant ensuite évaporer la liqueur dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle cristallise en petits prismes incolores qui tombent en déliquescence à l'air. L'acide cristallisé fond quand on le chauffe, et dégage des bouffées de fumée blanche et épaisse, tandis qu'il met du charbon en liberté. Du reste, il ressemble beaucoup au précédent : il ne se laisse pas oxyder par voie humide, supporte une température de 140°, décompose les chlorures des métaux alcalins, et donne naissance à des sels particuliers.

Le *sel potassique* s'obtient, plus facilement que par la méthode indiquée plus haut, en faisant bouillir du sulfite de surchloride carbonique ($C\,Gl^2 + \ddot{S}$) avec de l'hydrate potassique en excès, saturant ensuite l'excès de potasse par de l'acide carbonique, évaporant la dissolution à siccité, et épuisant le résidu avec de l'alcool bouillant. Le sel qui se dépose par le refroidissement doit encore être purifié par quelques cristallisations dans l'alcool, pour le débarrasser entièrement de chlorure potassique, ce dont on s'assure en versant dans la dissolution quelques gouttes de sel argentique qui ne doivent pas la troubler. La formation de ce sel, par cette méthode, résulte de ce que 2 ($C\,Gl^2 + \ddot{S}$) s'assimilent 1 atome d'eau dont l'oxygène se porte sur l'acide, et dont l'hydrogène entre dans la copule qui devient $G\,\dot{H}\,Gl^2$.

Le sel potassique est parfaitement neutre ; il a une saveur saline faible, il ne s'altère pas à l'air, se dissout dans l'eau et dans l'alcool bouillant, mais est presque insoluble dans l'alcool anhydre froid. Il ne se décompose pas à 260° ; mais à une température supérieure il se carbonise, dégage de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'oxyde carbonique, et laisse un résidu de chlorure potassique faiblement coloré par du charbon.

Le *sel ammonique* cristallise par l'évaporation spontanée, en prismes de la longueur d'un pouce, incolores, transparents et inaltérables à l'air.

Le *sel argentique* en dissolution noircit extrêmement facilement sous l'influence de la lumière et de la chaleur, de sorte qu'on doit l'évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique, et dans une obscurité complète. A l'état sec, il supporte une température de 150° ; mais au-delà il se décompose.

ÉLAYLCHLORURDITHYONSÆURE. — *Acide dithyonique copulé avec du chlorure élaylique.* Dans l'acide précédent on peut remplacer un second équivalent de chlore par un équivalent d'hydrogène ; mais l'opération est lente et exige beaucoup de précautions pour que la substitution soit complète : si elle n'est pas complète, on ne peut pas réussir

à séparer les acides qui se trouvent mélangés, parce qu'ils se comportent exactement de la même manière à l'égard de tous les liquides dont on peut faire usage dans ce but. Si dans l'acide $\overset{\therefore}{S} + C\,H\,Cl^2$ on substitue un équivalent d'hydrogène à un équivalent de chlore, il en résulte l'acide $\overset{\therefore}{S} + C\,H^2\,Cl$, dans lequel la copule est du chlorure élaylique.

Si l'on mélange avec de l'acide sulfurique la dissolution aqueuse de l'un des deux acides que nous venons de décrire, et que l'on ajoute du zinc, le premier de ces acides perd 2 équivalents du chlore, et le second 1 équivalent, qui sont remplacés par l'hydrogène que le zinc met en liberté en s'oxydant; cependant la formation de l'acide dithyonique copulé avec le chlorure élaylique n'est jamais que partielle, et la majeure partie de l'acide formé d'acide dithyonique copulé avec le surchlorure formylique reste inaltérée après que les acides sont saturés par du zinc.

M. *Kolbe* a indiqué à cause de cela une autre méthode plus circonstanciée. On dissout dans de l'eau 50 grammes du sel potassique de l'acide chloroxalo-dithyonique, on ajoute de l'acide sulfurique, et l'on fait digérer le mélange avec du zinc tant qu'il s'en dissout. L'hydrogène qui se dégage pendant cette opération répand une odeur désagréable. La majeure partie du sel zincique cristallise pendant le refroidissement sous forme de sulfate zincico-potassique. On précipite ensuite l'eau-mère bouillante par du carbonate potassique, on filtre, on évapore à siccité, et on extrait le résidu par de l'alcool bouillant de 80°. Ce qui reste après la distillation de l'alcool est un mélange des sels potassiques des acides $\overset{\therefore}{S} + C\,H^2\,Cl$ et $\overset{\therefore}{S} + C\,H\,Cl^2$. On disssout le mélange dans l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique, on y plonge du zinc, et l'on continue comme on vient de le dire. Cela posé, on dissout de nouveau dans l'eau le sel potassique qui s'est déposé dans l'alcool, on le mélange avec un peu d'acide sulfurique, et on l'expose à l'action d'un courant électrique, produit par deux éléments de la pile de Bunsen, en employant comme électrodes des lames de zinc amalgamées. Lorsque le zinc commence à se réduire à l'électrode négatif, on interrompt le circuit, on précipite par de la potasse le zinc dissous, et l'on continue comme il a été dit plus haut. Cette opération doit être répétée trois ou quatre fois de suite avant que tout le surchlorure formylique soit entièrement converti en chlorure élaylique. Pour s'assurer ensuite que la transformation est complète, on introduit une petite quantité de sel dans un tube à réaction, et on le chauffe; il ne doit point dégager d'acide chlorhydrique, de sorte que si l'on recueille l'humidité qui se condense dans la partie froide du tube, elle ne doit pas troubler le nitrate argentique. Si ce dernier reste clair, c'est une preuve que l'acide ne contient exactement que la quantité de chlore nécessaire

pour se combiner avec le potassium de la potasse, et qu'il ne reste point de surchlorure formylique.

Il est indispensable, dans cette opération, que la liqueur qu'on expose à l'action du courant électrique renferme un petit excès d'acide, parce que si la base est en excès, il se forme un autre acide dont il sera question plus bas.

Lorsqu'on a réussi à convertir tout le surchlorure formylique en chlorure élaylique, et qu'on a purifié le sel potassique en le dissolvant dans l'alcool, qui le dissout très facilement, on précipite la potasse par l'acide sulfurique, on filtre la dissolution alcoolique, et on la fait évaporer jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition à 130° et que tout l'acide chlorhydrique en soit chassé. On l'étend alors avec de l'eau, on précipite l'acide sulfurique en excès par du carbonate plombique, et le plomb, à son tour, par l'hydrogène sulfuré, puis enfin on concentre l'acide par l'évaporation. Cet acide est un liquide visqueux très acide qui supporte une température de 140° sans se décomposer. Il ne cristallise pas encore à — 16°, et ressemble du reste beaucoup à l'acide $\dddot{S} + \bar{C}\bar{H}\bar{Cl}^2$.

Tous les sels de cet acide sont solubles dans l'eau, et presque tous sont cristallisables.

Le *sel potassique* se sépare, par le refroidissement d'une dissolution bouillante et saturée dans de l'alcool de 96 p. 100, en petits cristaux aciculaires qui remplissent toute la liqueur. Ces cristaux ne renferment pas d'eau quand ils ont été séchés à 100°. Ils deviennent humides à l'air, mais ne tombent pas en déliquescence; ils sont presque insolubles dans l'alcool anhydre froid. Par la calcination, ils dégagent de l'eau et de l'acide sulfureux, et laissent pour résidu du chlorure potassique noirci par du charbon. Ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	7,0	2	7,1
Hydrogène	1,2	4	1,1
Chlore.	21,2	2	21,0
Soufre.	18,9	2	19,0
Oxygène.	23,5	5	23,8
Potasse	28,2	1	28,0

$= \dot{K} + (\dddot{S} + \bar{C}H^2\bar{Cl})$.

Le *sel sodique* se dépose de sa dissolution alcoolique en aiguilles groupées en étoiles. Il tombe en déliquescence à l'air, et se dissout dans l'eau dans toutes les proportions.

Le *sel ammonique* cristallise, dans l'exsiccateur, en longs prismes qui tombent en déliquescence à l'air.

Le *sel barytique* cristallise en petites tables rhomboïdales qui ont une saveur saline fraîche et une réaction acide faible.

Le *sel plombique* cristallise, dans l'exsiccateur, en aiguilles soyeuses agglomérées en petites masses qui deviennent opaques par la dessiccation sur l'acide sulfurique, et prennent un aspect effleuri. Elles contiennent 1 atome d'eau, qu'elles ne perdent qu'à 100°. Ce sel est très soluble dans l'eau, et partage la saveur des autres sels plombiques.

Le *sel argentique* est très soluble dans l'eau, noircit facilement à la lumière et par la chaleur, et se réduit dans le vide en une masse visqueuse qui présente quelques traces de cristaux qui tombent rapidement en déliquescence à l'air. Ce sel a une saveur métallique douceâtre.

ACIDE MÉTHYLODITHYONIQUE. — Si l'on dissout dans trois parties d'eau le sel potassique d'un des trois acides précédents, et qu'on l'expose, entre deux lames de zinc amalgamées, à l'action d'un courant électrique, produit par deux éléments de la pile de Bunsen, le chlore s'échange peu à peu complétement contre de l'hydrogène. Au commencement, il ne se dégage point d'hydrogène ; mais le liquide s'échauffe fortement, et ce n'est que lorsque la majeure partie du chlore est combinée avec le zinc et l'oxyde zincique, sous forme de chlorure zincique basique, que l'on aperçoit un dégagement d'hydrogène en même temps qu'un dépôt de zinc sur l'électrode négatif. Pour terminer l'opération, il convient alors de précipiter l'oxyde zincique, à l'aide de l'ébullition, par du carbonate potassique, d'évaporer la liqueur filtrée de manière à la ramener à son volume primitif, puis de l'exposer de nouveau à l'action du courant électrique. M. *Kolbe* répétait cette opération encore une couple de fois, pour être parfaitement sûr de la substitution complète du chlore.

Il a trouvé qu'une dissolution de 1 p. de potassium dans 100 p. de mercure produisait le même effet, et qu'il ne se dégageait point d'hydrogène avant que la substitution fût complète. Si l'on veut traiter directement $\dot{K} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + \bar{C}Cl^3$ par l'amalgame, il faut employer 6 p. de potassium sur 1 atome de sel ; 3 atomes se combinent avec le chlore, et les trois autres s'oxydent aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène se porte sur l'acide. Il paraîtrait que l'amalgame de potassium convient particulièrement pour enlever les dernières traces de chlore après l'action du courant électrique.

L'acide méthylodithyonique résulte de la substitution de 3 équivalents de chlore par 3 équivalents d'hydrogène dans l'acide chloroxalodithyonique, dont la copule, $\bar{C}Cl^3$, se convertit en $\bar{C}H^3$, qui représente le méthyle. L'acide méthylodithyonique s'exprime, par conséquent, par la formule $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}} + \bar{C}H^3$.

La purification du sel potassique et la préparation de l'acide sont exactement pareilles à celles des acides précédents.

L'acide méthylodithyonique, après avoir été concentré par l'évaporation, et vers la fin, à 120°, est un liquide sirupeux, inodore et incristallisable. Lorsqu'on y aperçoit des traces de cristaux, ces derniers sont dus à une petite quantité de sel potassique qui y est restée, et qui cristallise dans l'excès d'acide. Il est aussi acide et aussi puissant que l'acide chloroxalodithyonique. Avec les bases, il forme des sels très solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sel potassique* cristallise, dans une dissolution alcoolique bouillante et saturée, en filaments enchevêtrés, qui pénètrent la liqueur dans tous les sens au point de la rendre solide. Le sel est anhydre quand il a été exprimé et séché à 100°; il est parfaitement neutre, s'humecte à l'air, mais ne se liquéfie pas; il est insoluble dans l'alcool anhydre froid et très peu soluble dans le même alcool bouillant. Par la calcination, il produit du KS^2, de l'oxyde carbonique, de l'eau, du charbon et un corps sulfuré fétide, en petite quantité, qui est volatil, mais qui n'a pas été examiné.

D'après l'analyse, ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	8,9	2	8,9
Hydrogène	2,4	6	2,2
Soufre.	»	2	24,0
Oxygène.	»	5	29,8
Potasse	35,0	1	35,1

$= \dot{K} + \ddot{\dot{S}} + CH^3$.

Le *biméthylodithyonate potassique*, $K\ddot{S}CH^3 + H\ddot{S}CH^3$, cristallise en grands prismes quadrangulaires qui ont une saveur et une réaction acides, et qui se liquéfient à l'air; pour le préparer, on mélange une dissolution concentrée du sel neutre avec l'acide concentré.

Le *sel ammonique* cristallise, dans l'exsiccateur, en longs prismes étroits, qui tombent en déliquescence à l'air.

Le *sel barytique* cristallise en très belles tables transparentes, qui ressemblent beaucoup au sel correspondant de l'acide $\ddot{\dot{S}} + CH^2Cl$. Il est inaltérable à l'air.

Le *sel zincique* se prépare en dissolvant du zinc dans l'acide; il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un sel qui cristallise avec plusieurs proportions d'eau.

Le *sel plombique* cristallise, dans l'exsiccateur, en grands prismes qui contiennent 1 atome d'eau qui s'échappe à 100°, en laissant les cristaux blancs et opaques.

Avec de l'oxyde plombique en excès, il forme un *sel basique* soluble dans l'eau, qui se réduit en une masse amorphe par la dessiccation dans le vide, et qui se trouble à l'air par l'influence de l'acide carbonique.

Le *sel argentique* est soluble et supporte l'évaporation, à l'aide de la chaleur, sans se décomposer. Il cristallise en lames minces et transparentes, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation et qui ne sont pas très sensibles à la lumière.

On n'a pas réussi à combiner l'acide méthylodithyonique avec le chlore, ni à la lumière diffuse, ni aux rayons directs du soleil, de manière à reproduire l'acide chloroxalodithyonique.

On n'a pas non plus réussi à combiner l'un de ces quatre acides avec l'oxyde éthylique.

Quand on essaie de faire une exposition rationnelle de la composition de ces acides, on peut se demander s'ils renferment réellement de l'acide dithyonique, ou bien si la copule contient de l'acide sulfureux. Cette question se lie avec ce que nous savons de l'acide sulfonaphtalique, qui se présente aussi comme un acide dithyonique copulé avec de la naphtaline; mais, dans sa préparation, on obtient un corps composé de naphtaline et d'acide sulfureux, dans un rapport tel, qu'un atome de ce corps et un atome d'acide sulfurique formeraient, en se combinant, un atome d'acide sulfonaphtalique, ce qui tend à faire croire que ce corps est la copule dans l'acide sulfonaphtalique, et ce dernier un acide sulfurique copulé. La même question pourrait s'appliquer aux acides qui nous occupent; mais, quelle que soit la manière dont on la résolve, l'explication des expériences que nous venons de décrire reste la même, qu'on place l'acide sulfureux dans la formule rationnelle, à gauche ou à droite du signe +.

Quand nous en serons à la chimie organique, nous aurons l'occasion de discuter les conséquences qu'on peut tirer de ces expériences importantes sur les combinaisons copulées et sur les transformations des copules, sans que celles-ci sortent de la combinaison.

ACIDES COMPOSÉS D'ACIDE SULFUREUX, D'ACIDE NITREUX ET D'EAU. — Dans le Rapport précédent, p. 125, il a été question de quelques données préliminaires de M. *Frémy* sur des combinaisons d'une composition peu ordinaire, qui se forment par l'action simultanée de l'acide sulfureux, de l'acide nitreux et de l'eau sur la potasse. Ce travail a été complété (1) depuis lors, et a donné naissance à une foule de combinaisons nouvelles, tant acides que neutres, dont il n'est pas facile de saisir la composition rationnelle. Ce travail se distingue par le grand nombre d'expériences faites avec soin et par la foule de combinaisons nouvelles qui ont été ana-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 408.

lysées; il ne traite toutefois que de celles qui ont un caractère acide : les combinaisons neutres feront l'objet d'un second Mémoire.

Ce chimiste distingué apporte sa contribution à la méthode de la nouvelle école française de chimie, qui consiste à se présenter avec des découvertes. Au commencement de son Mémoire, il déclare, en effet, que toutes ces découvertes ont été faites dans la prévision que le soufre devait pouvoir donner naissance à des combinaisons quaternaires, tout comme le carbone, dans la chimie organique, donne naissance à des combinaisons quaternaires de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène. Quant à la prévision, on voit ce qui en est, lorsqu'on compare les vues théoriques qui sont exposées dans ce dernier mémoire détaillé avec celles qui ont été indiquées dans les données publiées un an auparavant; cette prévision est arrivée par la seule bonne voie, savoir, à la suite de longues expériences.

M. *Frémy* désigne les corps qu'il a découverts par *corps sulfazotés.*

Pour les préparer, on commence par se procurer du nitrite potassique, soit par la calcination ménagée du salpêtre, soit en faisant passer dans une dissolution aqueuse de 500 grammes d'hydrate potassique les produits gazeux qui se dégagent, lorsqu'on dissout de l'amidon dans l'acide nitrique. Quand l'alcali est saturé, on ajoute 2 parties de potasse caustique sur 5 parties qui se trouvent dans le sel, et l'on y fait passer un courant d'acide sulfureux. Pendant cette opération il ne se forme pas un mélange de sulfite et de nitrite potassique; mais les deux acides réagissent l'un sur l'autre, et engendrent, suivant les circonstances, une foule de combinaisons nouvelles, dont la composition peut être exprimée tout simplement par 1 atome d'acide nitreux et 3 atomes d'eau combinés avec 1, 2, 3..., 8 atomes d'acide sulfureux, ou bien encore par 1 équivalent d'ammoniaque et 3 atomes d'oxygène, combinés avec 1, 2, 3..., 8 atomes d'acide sulfurique. Tous les membres de cette série ne sont pas encore trouvés; mais M. *Frémy* ne doute pas que ceux qui manquent existent cependant. Il est évident que l'exposition que je viens de faire n'a nullement pour but de mettre en évidence la composition rationnelle de ces combinaisons, mais uniquement de faciliter la mémoire du lecteur. Ces acides se combinent tous avec plus de 1 atome de potasse, relativement à ce que M. *Frémy* envisage comme 1 atome de l'acide composé. Le plus souvent ils se combinent avec 3 atomes de potasse et quelquefois avec 2.

Ces combinaisons présentent en outre la particularité de ne pas se former avec toutes les bases. La potasse est celle qui en produit le plus grand nombre. La soude ne donne naissance à aucune d'elles, mais produit simplement un mélange de nitrite et de sulfite. L'ammoniaque et la chaux n'en produisent qu'un nombre très limité.

M. *Frémy* a donné à ces combinaisons des noms provisoires, en attendant qu'on puisse les échanger contre des noms rationnels, s'il y a lieu plus tard. Je ferai usage ici d'une autre nomenclature, qui, je crois, facilite davantage la mémoire; mais je mentionnerai aussi la sienne. Comme ces acides renferment les éléments de 1 atome d'acide nitreux, 3 atomes d'eau et 1 ou plusieurs atomes d'acide sulfureux, je désignerai le genre par le nom empirique d'*acides sulfonitreux*, et j'indiquerai par un chiffre le nombre d'atomes d'acide sulfureux qui sont combinés avec 1 atome d'acide nitreux et 3 atomes d'eau. Ainsi en désignant la première combinaison simplement par acide sulfonitreux, les suivantes s'appelleront acide bi-, tri-, quadri-, quinti-,... sulfonitreux, de sorte que le nom indiquera en même temps la composition de l'acide. Pour la description de ces combinaisons, je suivrai le même ordre que M. *Frémy*.

QUADRI-SULFONITRITE POTASSIQUE. — *Sulfazotate de potasse*, Fr.— Ce sel s'obtient, ainsi qu'il a été dit plus haut, en saturant 500 grammes d'hydrate potassique par de l'acide nitreux, en ajoutant 200 grammes d'hydrate potassique à la dissolution et en traitant le mélange par du gaz acide sulfureux. Ce sont sans contredit les premiers membres de la série qui se forment les premiers dans cette opération; mais leurs sels sont tellement solubles dans la liqueur alcaline que cette dernière ne dépose rien. La liqueur s'échauffe pendant l'absorption du gaz acide sulfureux, et ce n'est qu'après un intervalle de temps assez long que le quadri-sulfonitrite potassique se forme et se dépose en aiguilles soyeuses, qui finissent par occuper tout le liquide. Ce sel se sépare en faveur du peu de solubilité dont il jouit dans une liqueur alcaline concentrée. On le recueille sur une batiste (le papier serait détruit par la dissolution alcaline), et on l'exprime. On obtient une nouvelle portion de ce sel en faisant passer de l'acide sulfureux dans l'eau-mère; mais, comme il faut qu'elle soit fortement alcaline, on est obligé, vers la fin de l'opération, de rajouter de l'hydrate potassique. Il est impossible de priver ce sel des dernières traces de potasse en excès, parce que l'eau pure le décompose; mais on peut le dissoudre et le faire cristalliser dans une lessive de potasse concentrée qui le dépose en longues aiguilles transparentes, qui peuvent acquérir la longueur d'un décimètre, et qui ressemblent aux cristaux de rhodanure potassique. L'eau pure le décompose en tri-et quinti-sulfonitrite potassique, 1 atome de chacun de ces sels. On est même porté à croire que le sel en question est un sel double, formé de ces deux derniers sels qui se séparent par la dissolution. Cette séparation s'effectue quelquefois aussi dans la lessive de potasse. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il a une saveur caustique et une réaction alcaline très prononcée. L'analyse de ce sel, dont il est si difficile de séparer la potasse en excès, a cependant conduit à des résultats qui prouvent d'une manière satisfaisante

qu'il renferme les éléments de $3\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 4\ddot{S}$, ou bien, comme M. *Frémy* le représente, de $S^{4}\,\not{N}\,H^{6}\,O^{14} + 3\dot{K}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'eau, il perd peu à peu la réaction alcaline qu'il avait; il devient neutre et finalement acide. Pendant cette opération il dégage de l'oxygène, et la dissolution renferme ensuite du sulfate potassique et du sulfate ammonique. Cette transformation finale en sulfate potassique et en sulfate ammonique sous l'influence de l'ébullition est commune à tous les différents acides sulfonitreux. M. *Frémy* conclut de cette réaction que le nitrogène ne se trouve pas dans ces combinaisons à l'état d'acide nitreux. Toutefois la formation d'ammoniaque ne peut guère prouver ou ne prouve pas du tout la forme sous laquelle le nitrogène fait partie de la combinaison; car il se forme toujours de l'ammoniaque par l'oxydation, lorsqu'un acide du nitrogène et de l'eau se décomposent simultanément en présence l'un de l'autre, et le dégagement d'oxygène peut difficilement être attribué à un autre corps qu'à de l'acide nitreux.

Le sel potassique solide se décompose subitement, sous l'influence de la chaleur, en sulfate potassique, acide sulfureux, ammoniaque et vapeurs rouges. Ces vapeurs rouges ne semblent pas non plus indiquer que le nitrogène se trouve combiné dans le sel avec de l'hydrogène, mais plutôt que l'ammoniaque se forme par la décomposition de l'acide nitreux.

On n'a pas réussi à préparer une combinaison d'acide quadri-sulfonitreux avec de l'eau ou avec d'autres bases. Toutes les fois qu'on a essayé de le séparer de la potasse, ce qui n'a pas lieu immédiatement par des acides puissants dilués, il s'est formé de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, qui ont donné lieu à du sulfate potassique et à du sulfate ammonique. La même altération a lieu, quand on essaie de décomposer le sel par un sulfate métallique.

TRI-SULFONITRITE POTASSIQUE. — *Sulfazite de potasse*, Fr. — On obtient ce sel en dissolvant le précédent dans de l'eau froide, et faisant évaporer spontanément, après avoir ajouté un peu d'alcali libre. Au commencement, on obtient des cristaux de 5-sulfonitrite potassique, qui est moins soluble; l'eau-mère contient ensuite le 3-sulfonitrite qui cristallise un peu plus tard, mais pas assez distinctement pour qu'on ait pu déterminer la forme des cristaux. Ce sel est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il est composé de $3\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 3\ddot{S}$. Il se distingue du précédent par la facilité avec laquelle l'acide se sépare de la base et se détruit en dégageant du gaz oxyde nitrique. Lorsqu'on chauffe le sel solide, il produit des vapeurs rouges et très peu d'ammoniaque. Si l'on avait étudié quantitativement la décomposition de ce sel, l'on serait probablement arrivé à des résultats qui auraient jeté

du jour sur la composition rationnelle de ces combinaisons. M. *Frémy* soupçonne que ce sel, en contact avec l'eau pure, se décompose, à la température ordinaire, en bi-sulfonitrite et quadri-sulfonitrite potassique, mais il n'a pas eu l'occasion de s'en assurer.

Dans la préparation du premier des sels dont il a été question, il arrive quelquefois qu'il se forme un autre sel, que M. *Frémy* a appelé *métasulfazotate de potasse;* au lieu de donner des cristaux de *4*-sulfonitrite potassique, la liqueur se prend en masse gélatineuse amorphe, analogue à de la colle d'amidon. Le même sel se forme aussi lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de *4*-sulfonitrite potassique, et qu'on la laisse refroidir; la dissolution se prend en gelée. On ne peut pas obtenir ce sel à l'état cristallin; il faut l'exprimer pour le séparer de l'eau-mère, et il reste ensuite une masse transparente et molle comme de la cire. Il est composé de $6\dot{K} + 6\dot{\text{H}} + 2\dddot{\text{N}} + 7\ddot{S}$. Ces nombres dénotent évidemment la présence d'un sel double formé de deux sels potassiques; savoir, de 3 - et de *4*-sulfonitrite potassique, 1 atome de chacun. On peut effectivement le préparer en mélangeant ces deux sels, et M. *Frémy*, qui a énoncé cette opinion, a montré qu'à l'aide de l'eau froide il se laisse scinder en ces deux sels. Lorsqu'on chauffe à 50 ou 60° le sel solide exprimé, il se sépare en une partie cristalline et en une partie liquide qui s'écoule; la première est du 5-sulfonitrite potassique basique, et la seconde une dissolution de 3-sulfonitrique potassique. Par conséquent, si l'on veut se procurer le sel à l'état sec, il faut le dessécher dans le vide. Ce sel se décompose rapidement, à 250°, en sulfate potassique, et en ammoniaque et acide sulfureux qui se dégagent. M. *Frémy* n'a pas indiqué d'où provenait le huitième atome d'acide sulfureux.

QUINTI-SULFONITRITE POTASSIQUE. — *Sulfazotate de potasse basique*, Fr.—M. *Frémy* envisage ce sel comme un sel basique, quoiqu'il renferme comme les autres 3 atomes de potasse sur 1 atome d'acide, parce qu'il en existe un autre qui ne renferme que 2 atomes de potasse, et qui n'a pas une réaction alcaline. Il fait observer qu'on ne serait pas fondé à considérer ce dernier sel comme un sel acide; mais il aurait été plus conséquent d'envisager comme basiques tous les sels qui ont une saveur et une réaction alcalines, et qui contiennent 3 atomes de potasse, de même que, lorsque l'existence d'un sel neutre est bien démontrée, on peut supposer qu'il en existe d'autres, aussi bien qu'on admet l'existence d'acides quaternaires, qui n'existent toutefois qu'en combinaison avec un excès de potasse.

C'est le sel en question qui, dans la préparation des sels précédents, cristallise le premier. On peut l'obtenir plus facilement, et en plus grande quantité, lorsque, dans la préparation du *4*-sulfonitrite potassique, et au moment où il commence à se déposer, on ajoute de l'eau, de manière

à dissoudre le sel ; ensuite on y fait passer un courant de gaz acide sulfureux. La liqueur s'échauffe, et doit être maintenue alcaline pour qu'il ne se forme point d'acide sulfureux libre. Le liquide se trouble peu à peu par la formation de cristaux durs et brillants, qui augmentent au point de rendre la masse solide. On purifie ces cristaux en les dissolvant et les faisant cristalliser dans une lessive de potasse, car l'eau pure les détruit. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux incolores, qui acquièrent quelquefois d'assez grandes dimensions ; ils ont une saveur caustique et alcaline faibles, sont très solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool et l'éther. Ce sel ne se décompose pas à 140°, et l'eau pure ne le décompose que lentement, de sorte qu'il est plus stable que la plupart de ces combinaisons. On peut représenter sa composition par la formule $3\,\dot{\mathrm{K}} + 3\,\dot{\mathrm{H}} + \dddot{\mathrm{N}} + 5\,\ddot{\mathrm{S}}$; M. *Frémy* l'exprime par $3\,\dot{\mathrm{K}} + \mathrm{N\,H^3\,S^5\,O^{15}}$, bien qu'il ait fait observer que ce sel se décompose instantanément à 200°, avec une violence qui rappelle celle qui accompagne la décomposition du nitropicrate ou du nitranilate potassique, et qu'il dégage de l'oxyde nitrique, de l'acide sulfureux et du sulfite ammonique. Cette décomposition violente ne peut être due qu'à l'oxydation rapide de l'acide sulfureux, aux dépens de l'acide nitreux, pour former de l'acide sulfurique qui reste en combinaison avec la potasse, ce qui prouve évidemment que le nitrogène reste en combinaison avec l'oxygène dans ces composés.

On obtient le soi-disant 5-sulfonitrite potassique neutre, en mélangeant la dissolution du sel précédent avec un acide étendu de manière à saturer un des 3 atomes de potasse ; d'où il résulte le sel $2\,\dot{\mathrm{K}} + 3\,\dot{\mathrm{H}} + \dddot{\mathrm{N}} + 5\,\ddot{\mathrm{S}}$. Les acides les plus faibles, même l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique, produisent le même effet. Cependant l'acide qui convient le mieux pour saturer l'alcali est l'acide acétique, parce qu'un petit excès de ce dernier ne décompose pas le sel neutralisé, tandis que des acides plus forts décomposent immédiatement la portion à laquelle ils ont enlevé plus d'un atome de potasse. On ne peut pas employer l'acide nitrique parce qu'il se décompose sur-le-champ, et produit de l'acide sulfurique, quelque petite que soit la quantité qu'on ajoute.

Lorsqu'on prépare le sel neutre, en mélangeant le sel basique avec de l'acide acétique, il ne faut pas que la dissolution soit chaude, parce que l'acide acétique agirait alors comme un acide plus fort ; il produirait un dégagement de gaz oxyde nitrique et de l'acide sulfurique. Immédiatement après l'addition de l'acide acétique, le sel neutre se dépose en grande quantité et à l'état cristallin.

M. *Frémy* a fait remarquer qu'on peut aussi obtenir le sel neutre, en faisant bouillir la dissolution du sel basique, jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu et qu'elle commence à devenir acide ; elle dépose ensuite pendant le refroidissement le sel neutre à l'état cristallin. Dans

cette opération, il y a naturellement une portion de l'acide composé qui se détruit, et qui donne naissance à de l'acide sulfurique, pour saturer le troisième atome de potasse. Ailleurs, M. *Frémy* a dit que l'eau chaude décompose le sel neutre, et que la température doit être à un point déterminé, pour que la majeure partie du sel n'en soit pas détruite.

Le sel neutre présente des cristaux très réguliers, qui sont des octaèdres allongés, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation ; mais il n'est pas dit si l'on peut les chasser par la chaleur. Ce sel est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel basique, et ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther. Une addition d'hydrate potassique le convertit de nouveau en sel basique. A 200° il se décompose, dégage de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, et laisse pour résidu du sulfate potassique. Cette décomposition ne peut pas avoir été observée avec une grande précision, car l'acide sulfurique qui est resté en combinaison avec la potasse n'a pu s'emparer que de deux atomes d'oxygène, et l'on ne comprend pas ce qu'est devenue la majeure partie du nitrogène, dont une petite portion seulement a pu être convertie en ammoniaque. La détermination quantitative des produits de décomposition de ce sel, à une température élevée, aurait certainement jeté beaucoup de lumière sur la composition rationnelle de cette combinaison.

La dissolution du sel neutre se décompose sous l'influence de l'ébullition, qui donne lieu à du bisulfate potassique et à un sulfonitrite d'une composition différente. La dissolution aqueuse ne précipite pas les sels barytiques, plombiques et argentiques, et lorsqu'on évapore le mélange, les sels cristallisent chacun séparément. L'acide nitrique et le chlore détruisent ce sel. Le sel solide et sec se décompose à la longue spontanément, dans un flacon fermé, et engendre de nouveaux produits dont il sera question plus bas.

Sels doubles basiques de l'acide 5-sulfonitreux. Le quinti-sulfonitrite potassique basique produit avec différents oxydes métalliques des précipités dont la composition n'est pas toujours constante, probablement parce qu'une partie de l'acide se décompose en se séparant de la potasse. Cependant ils se rapprochent généralement d'une combinaison de 3 at. d'oxyde avec 1 at. d'acide.

D'autres oxydes produisent des précipités qui sont de véritables sels doubles.

On obtient un *sel double avec l'oxyde plombique* en mélangeant la dissolution chaude du sel potassique basique avec une dissolution d'acétate plombique. Le précipité se redissout au commencement, mais ensuite il se dépose à l'état cristallin ; il est presque insoluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il est composé de 2 at. du sel potassique basique, combinés avec 3 at. d'oxyde plombique, $2(3\dot{K} + 3\dot{\bar{H}} + \dddot{N} + 5\ddot{S}) + 3\dot{Pb}$.

Quand on le chauffe, il se décompose subitement à une certaine température et laisse un résidu de sulfate potassique et de sulfate plombique.

Pendant la formation de ce sel, la liqueur devient acide et produit, par l'évaporation, le sel potassique neutre. Si, au lieu d'acétate neutre, on précipite la dissolution par de l'eau de Goulard, on obtient le même précipité, mais en plus grande abondance.

L'eau de Goulard produit dans la dissolution du sel potassique neutre un sel blanc insoluble qui se décompose très vite par le lavage. M. *Frémy* a essayé de l'analyser et l'a trouvé composé de $\dot{K} + 5\,\dot{Pb} + 3\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 5\,\ddot{S}$.

Le *sel double avec la baryte* s'obtient en mélangeant la dissolution du sel potassique basique avec celle d'un sel barytique. La nouvelle combinaison est d'abord gélatineuse et devient ensuite cristalline. Lorsqu'on évapore la liqueur filtrée, on obtient du 5-sulfonitrite potassique neutre. Le précipité barytique se décompose à la longue par le lavage ; il est composé de $(3\,\dot{K} + 3\,\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 5\,\ddot{S}) + (6\,\dot{Ba} + 3\,\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 5\,\ddot{S})$.

L'eau de baryte, dans les mêmes circonstances, produit aussi un sel double qui renferme de la potasse et de la baryte.

Les sels strontiques et calciques ne précipitent pas le sel potassique basique.

Sel double formé de tri- et de quinti-sulfonitrite potassique. M. *Frémy* a considéré ce sel comme un sel double, mais il lui a néanmoins donné le nom particulier de *métasulfazotate de potasse*. Il est composé de :

$$
\begin{array}{l}
3\dot{K} + 3\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 3\ddot{S} \\
3\dot{K} + 3\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 5\ddot{S} \\
\hline
6\dot{K} + 6\dot{\bar{H}} + 2\dddot{\bar{N}} + 8\ddot{S}
\end{array}
$$

Il se présente quelquefois comme produit accessoire dans la préparation du 5-sulfonitrite potassique et se dépose de la dissolution sous forme d'écailles molles. On l'obtient aussi en mélangeant les dissolutions des deux sels. Il est fortement alcalin, comme les sels qui le composent et qui se séparent en se décomposant, lorsqu'on dissout le sel double dans l'eau pure. Si l'eau contient de l'hydrate potassique, ils ne se décomposent pas.

Le 5-sulfonitrite potassique basique, tout comme le sel neutre, se décompose à la longue, même dans un flacon bouché. Le sel basique se conserve pendant un ou deux mois, mais ensuite il perd sa transparence, devient friable, et se réduit enfin par la pression en une poudre qui est acide. Le sel neutre éprouve la même décomposition au bout de quelques

jours. Cette altération est due à l'oxydation de l'acide sulfureux qui donne lieu à de l'acide sulfurique aux dépens de l'acide nitreux, il se forme du bisulfate potassique et un autre sel potassique qui, sur 1 at. de potasse, renferme les éléments de 1 at. de $\dddot{\not{N}}$, 3 $\dot{\not{H}}$ et 2 at. de soufre avec 1 at. d'oxygène, ou $\dot{\not{S}}$, qui est inconnu jusqu'à présent à l'état isolé.

Quand on fait bouillir les dissolutions de ces sels, ils donnent lieu exactement aux mêmes corps; le sel basique se décompose lentement et le sel neutre très rapidement.

M. *Frémy* appelle ce nouvel acide *acide sulfazidique*, et le sel *sulfazidate de potasse*. Nous l'appellerons *acide sulfazinique*.

ACIDE SULFAZINIQUE. — Pour préparer cet acide, on fait bouillir pendant quelques minutes du 5-sulfonitrite potassique, neutre ou basique, jusqu'à ce qu'il devienne franchement acide, puis on sature la dissolution par de l'ammoniaque caustique, on précipite l'acide sulfurique par du chlorure barytique, et l'on filtre pour séparer le sulfate barytique. Lorsqu'on verse ensuite de l'eau de baryte goutte à goutte dans la liqueur filtrée, on obtient un précipité qui est le sel barytique basique du nouvel acide, qu'on peut laver avec de l'eau et décomposer ensuite par de l'acide sulfurique, dont on n'emploie que la quantité nécessaire, pour que le nouvel acide n'en soit pas souillé.

Après avoir été concentré à une douce chaleur, il est fortement acide; il est incristallisable et se dissout dans l'eau dans toutes les proportions. La composition empirique de cet acide s'exprime par la formule $S^2 H^6 N^2 O^7$; il renferme par conséquent les éléments de 1 équivalent d'ammoniaque 2 at. d'acide sulfurique et 1 at. d'oxygène en excès. Si l'on substitue un atome d'eau à la place de cet atome d'oxygène, il en résulte du bisulfate ammonique. L'acide sulfazinique présente effectivement cette réaction remarquable, car lorsqu'on fait bouillir sa dissolution aqueuse, elle dégage de l'oxygène et contient ensuite du bisulfate ammonique. L'acide a une si grande tendance à éprouver cette modification, que la dissolution l'éprouve d'elle-même à la longue sans le secours de la chaleur; mais l'oxygène ne se dégage pas alors à l'état gazeux, il reste au contraire en dissolution dans la liqueur sous la forme d'hyperoxyde hydrique. Quand on ajoute à une dissolution de cet acide, étendue ou concentrée, de l'hyperoxyde manganique pulvérisé, il se dissout sans le secours de la chaleur, dégage du gaz oxygène avec effervescence, et donne lieu dans la liqueur à un sel manganeux. M. *Frémy* n'a pas indiqué si ce sel manganeux est du sulfate ou du sulfazinate; mais il semble que ce doit être le premier.

Le *sel potassique* s'obtient en saturant l'acide exactement par de la potasse. Il cristallise en tables hexagones régulières, il est parfaitement neutre, très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Il est composé

de $\dot{K} + S^2H^6N^2O^7$. Quand on le chauffe, il se convertit en bisulfate potassique et dégage du gaz ammoniac et de l'oxygène. Lorsqu'on mélange la dissolution de ce sel avec de la potasse caustique et qu'on porte à l'ébullition, elle dégage de l'ammoniaque et de l'oxygène. D'un autre côté, ce sel réduit instantanément les sels auriques, argentiques et cuivriques. On ne peut pas comprendre comment un corps qui renferme de l'oxygène en excès, qu'il retient si faiblement, puisse donner lieu à une réaction semblable, si elle n'est pas accompagnée d'un dégagement d'oxygène, circonstance dont M. *Frémy* ne parle point, tandis qu'il dit ailleurs que l'hyperoxyde manganique qu'on jette dans une dissolution chaude du sel potassique dégage de l'oxygène avec effervescence.

Le *sel barytique*, précipité par l'eau de baryte, comme nous l'avons vu plus haut, est cristallin, peu soluble dans l'eau, basique, et a une réaction alcaline faible. Il est composé de $\dot{B}a^2 + S^2H^6N^2O^7$. Quand on le chauffe, il se décompose vivement et produit du sulfate barytique neutre, de l'ammoniaque et du gaz oxygène.

La formation de l'acide sulfazinique au moyen du quinti-sulfonitrite potassique neutre s'explique facilement par les formules suivantes : $2\dot{K} + S^5H^6N^2O^{16} = \dot{K}\dddot{S}^3 + \dot{K}S^2H^6N^2O^7$, en supposant que les deux atomes d'acide sulfurique se combinent avec 2 atomes d'eau de la liqueur pour former le sulfate acide.

M. *Frémy* a émis l'opinion que cet acide pourrait être composé de $\overline{N}H^3\dddot{\overline{S}}$, c'est-à-dire qu'on pourrait l'envisager comme un acide hyperdithyonique, correspondant à l'acide hyperchlorique $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cl}}$, combiné avec de l' mmoniaque.

Les réactions s'accordent en effet avec cette opinion ; mais M. *Frémy*, qui s'efforce de prouver que toute cette classe de corps est formée d'acides quaternaires composés d'une manière analogue aux combinaisons organiques (probablement d'après la théorie des types chimiques), ajoute qu'il n'a jamais pu admettre que des réactions puissent faire connaître le groupement moléculaire. Les réactions sont cependant presque le seul moyen que nous possédions pour nous en faire une idée. On peut aussi représenter cet acide d'une autre manière, mais à la vérité moins simple, savoir, comme étant un acide sulfamidique, combiné avec 1 atome d'hyperoxyde hydrique, c'est-à-dire un acide sulfurique dont la copule serait une combinaison de l'amide de l'acide sulfurique avec 1 atome d'hyperoxyde hydrique, $= \ddot{\overline{H}}NH^2\dddot{S} + \dddot{S}$; l'acide sulfurique est l'acide actif qui se combine avec les bases, tandis que la copule le suit dans ses combinaisons. Cette manière de voir explique également bien toutes les réactions, et en particulier celle de l'hyperoxyde manganique, de dégager de

l'oxygène, soit de l'acide isolé, soit des sels neutres. Mais, quand même on aurait réussi à deviner la vérité, on n'a aucun moyen de s'en assurer, puisqu'on ne connaît aucune autre combinaison qui puisse servir de comparaison. Il faut donc, jusqu'à nouvel ordre, se contenter de la composition empirique de cet acide, qui est du plus haut intérêt.

Sulfazalate potassique. — Lorsqu'on mélange le 5-sulfonitrite potassique, neutre ou basique, avec de l'hyperoxyde plombique ou avec de l'oxyde argentique, le premier perd la moitié de son oxygène, et le second le perd complétement. La liqueur s'échauffe et devient violet-foncé. Après avoir été filtrée, elle dépose, par l'évaporation spontanée, des écailles cristallines jaunes, qui ressemblent à l'iodure plombique, et elle se décolore. Ces cristaux sont un nouveau sel potassique, que M. *Frémy* appelle *sulfazilate de potasse*, et que je désignerai par *sulfazalate potassique*, pour que le nom ressemble moins à celui du précédent. Ce sel peut être représenté, en suivant les mêmes principes que pour les précédents, par $2\dot{K} + \dot{H} + \dddot{N} + 4\ddot{S}$, et diffère du 4-sulfonitrite potassique, en ce qu'il contient 2 atomes d'eau de moins. La formule empirique qui indique le nombre d'atomes élémentaires qu'il contient est $2\dot{K} + S^4H^2N^2O^{12}$. Quand on traite le 5-sulfonitrite potassique par de l'oxyde argentique, un atome d'acide sulfureux s'empare d'un atome d'oxygène, et passe à l'état d'acide sulfurique, qui quitte la combinaison avec 2 atomes d'eau, et il reste de l'acide sulfazalique.

Ce sel cristallise en aiguilles jaunes brillantes, peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'eau tiède ; la dissolution a une belle couleur violette qui disparaît pendant la cristallisation. Il est insoluble dans l'alcool. Quand on chauffe ce sel dans un tube à réaction, il se décompose déjà à une douce chaleur avec une faible explosion, et exhale des vapeurs qui ont une odeur ammoniacale. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de ce sel, elle devient fortement acide, dégage de l'oxygène, et contient ensuite du sulfate potassique et du sulfate ammonique ; quelquefois l'oxygène reste dans la dissolution sous la forme d'hyperoxyde hydrique. Si le sel contient de l'alcali en excès, il se décompose plus difficilement. Les matières organiques le décomposent à peu près de la même manière que le manganate et le ferrate potassique. Il produit sur la peau la même odeur désagréable que produisent les sels de ces acides métalliques. Lorsqu'on abandonne la dissolution de ce sel à elle-même dans un flacon bouché, elle dégage à la longue de l'oxyde nitrique ; quand le flacon est ouvert, elle devient très acide. Cette expérience prouve évidemment que le nitrogène se trouve à l'état oxydé dans cet acide, et que l'acide sulfureux réduit cet oxyde à l'état d'oxyde nitrique, qui, au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et passe à l'état d'acide nitreux.

Ce sel potassique produit des précipités avec les sels métalliques ; mais l'acide éprouve une altération et ne se retrouve plus dans le précipité. Il paraît qu'on n'a pas cherché à se rendre compte de cette altération.

SEXTI-SULFONITRATE POTASSIQUE. — Le 5-sulfonitrite potassique éprouve une altération plus profonde quand on le fait bouillir avec de l'oxyde argentique en excès ; il se forme, outre le sel précédent, un autre sel que M. *Frémy* a appelé *métasulfazilate de potasse*, et que j'appellerai *sexti-sulfonitrate potassique*, conformément à la nomenclature employée précédemment, parce que les éléments peuvent être groupés selon la formule $3\dot{K} + 3\dot{\bar{H}} + \dddot{N} + 6\ddot{S}$, qui renferme plus d'oxygène que n'en exige l'acide nitreux ou l'acide sulfureux. La formule empirique indiquant le nombre d'atomes élémentaires est $3\dot{K} + S^6H^6N^2O^{20}$. 2 atomes de 5-sulfonitrite potassique basique donnent naissance, dans cette opération, à 1 atome de sulfazalate potassique et 1 atome de 6-sulfonitrate potassique, qui s'empare de l'atome de soufre libre et de 2 atomes d'oxygène qui se combinent, suivant la manière dont on veut l'envisager, ou bien avec l'acide nitreux, et forment de l'acide nitrique, ou bien avec 2 atomes d'acide sulfureux pour former 2 atomes d'acide sulfurique. Je dois cependant faire observer que la circonstance qui a donné lieu à cette exposition est un simple résultat de calcul, et que les choses se passent peut-être très différemment ; car le sulfazalate potassique se détruit dans cette opération et la liqueur se décolore. Après l'évaporation, on obtient le 6-sulfonitrate potassique cristallisé en prismes très réguliers, qui sont isomorphes avec le 5-sulfonitrite potassique basique, mais plus complets. Ce sel est incolore, presque insipide, parfaitement neutre et très soluble dans l'eau. Il est doué d'une grande stabilité ; car on peut porter sa dissolution à l'ébullition sans qu'il se décompose ; ce n'est que sous l'influence d'une ébullition très prolongée qu'il se décompose comme les autres sels. Quand on chauffe le sel sec, il se convertit en bisulfate potassique et dégage des vapeurs qui ont une odeur ammoniacale. Les acides sont sans action sur lui, ou ne l'attaquent que faiblement ; mais l'acide fluo-silicico-hydrique s'empare du potassium, et met l'acide 6-sulfonitrique en liberté (ou un sel acide), qui ne tarde pas à se décomposer en acide sulfurique, oxyde ammonique et oxygène, qui se dégage.

Le 6-sulfonitrate potassique ne précipite pas les dissolutions des sels métalliques, à l'exception de l'eau de Goulard, qui donne naissance à un sel double basique de potasse et d'oxyde plombique, qui se décompose pendant le lavage.

SEL DOUBLE FORMÉ DE 5-SULFONITRITE POTASSIQUE ET DE SULFITE POTASSIQUE. — On obtient encore un autre sel, qui se précipite sous forme d'aiguilles soyeuses, lorsqu'on mélange des dissolutions de nitrite et de

sulfite potassique. Toutefois il n'est point simplement un sel double ; les deux acides réagissent l'un sur l'autre, et les cristaux renferment $4\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 8\ddot{S}$, de sorte qu'on pourrait désigner ce sel par 8-sulfonitrite potassique. M. *Frémy* l'a aussi considéré comme un sel simple, et l'a appelé *sulfammonate de potasse*, et l'acide *acide sulfammonique ;* mais cette dénomination pourrait donner lieu à des idées erronées ; car le sel est évidemment un sel double, puisqu'il est parfaitement neutre, bien qu'il contienne 4 atomes de potasse sur 1 atome d'acide, tandis que les sels des autres acides, avec 3 atomes de potasse, ont une saveur alcaline caustique.

La manière la plus facile de l'obtenir, et qui est celle qui en fournit le plus, consiste à mélanger du 5-sulfonitrite potassique avec du sulfite potassique ; mais il se forme aussi au moyen du 3- et du 4-sulfonitrite potassique. Il est composé de deux sels neutres qui sont, ou bien

1 at. de 5-sulfonitrite potassique neutre.	$= 2\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 5\ddot{S}$
et 1 at. de sesquisulfite potassique. . . .	$= 2\dot{K} \qquad + 3\ddot{S}$
	$4\dot{K} + 3\dot{H} + \dddot{N} + 8\ddot{S}$

ou bien, si l'on préfère, on peut convertir le sulfite potassique en 2 atomes de sel neutre et reporter 1 atome de $\ddot{S}$ sur l'autre acide, qui devient de l'acide 6-sulfonitreux. Du reste, il est impossible de décider laquelle des deux opinions est la plus probable.

La meilleure manière de préparer ce sel, d'après M. *Frémy*, est de procéder comme pour la préparation du 5-sulfonitrite potassique et d'employer assez d'eau pour que le sel ne se précipite pas à mesure qu'il se forme. Lorsqu'il est tout formé, et que l'acide nitreux est entré entièrement dans la combinaison, l'acide sulfureux continue à se combiner avec la potasse libre, et forme du sulfite potassique qui se combine avec le 5-sulfonitrite potassique, pour donner naissance à ce sel double peu soluble, qui cristallise au fur et à mesure qu'il se forme.

Ce sel cristallise en aiguilles fines et brillantes, qui sont si peu solubles dans l'eau, qu'on peut les laver avec de l'eau froide ; après cela on les exprime, et on les sèche dans le vide. Il contient 3 atomes ou 5 p. 100 d'eau de cristallisation qui s'échappe à 140° ; le Mémoire n'ajoute pas si le sel, après cette dessiccation, reproduit le même sel en se dissolvant dans l'eau. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau tiède que dans l'eau froide ; à 23° il exige 50 parties d'eau pour se dissoudre, et à 40° ou 50° l'eau en dissout encore davantage et le dépose par le refroidissement à l'état cristallin ; mais on ne peut pas chauffer la dissolution au-delà de 50°, sans qu'elle devienne acide et donne lieu à une autre combinai-

son. Quand on fait bouillir la dissolution, elle dégage de l'acide sulfureux et contient ensuite du bisulfate potassique et du sulfate ammonique.

Le sel est plus stable en présence d'un excès d'alcali, et peut être porté à l'ébullition sans se décomposer. L'acide fluo-silicico-hydrique en précipite la potasse, mais les acides réagissent immédiatement l'un sur l'autre, et donnent lieu à de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

On obtient le *même sel double avec l'oxyde ammonique*, si l'on emploie de l'ammoniaque caustique à sa préparation. Le sel se précipite à la fin de l'opération sous forme de très petits cristaux groupés en lames, et dont on n'a pas pu déterminer la forme. Il est faiblement alcalin, beaucoup plus soluble que le sel potassique, et ne contient pas d'eau de cristallisation. Sous l'influence de la chaleur, il se convertit en sulfate ammonique. Exposé à l'air, à l'état humide, il s'acidifie très rapidement, et donne lieu, comme le sel potassique, à un autre sel dont il sera question plus bas. Quand on chauffe, la transformation s'effectue instantanément. On ne peut pas conserver ce sel, si l'on n'a pas soin de l'arroser préalablement avec de l'ammoniaque caustique.

La dissolution du sel potassique, préparée rapidement au moyen d'eau tiède, donne avec le chlorure barytique un précipité cristallin qui renferme 3 atomes de baryte, 1 atome de potasse et 6 atomes d'eau de cristallisation. Le sel ammonique donne lieu à un sel analogue dans lequel l'atome de potasse est remplacé par un atome d'oxyde ammonique. Quand on mélange la dissolution du sel ammonique avec un sel potassique, l'on obtient immédiatement le sel double potassique moins soluble, qui se précipite en cristaux déliés qui ne contiennent pas d'oxyde ammonique.

Les sels plombiques basiques produisent, dans les dissolutions de ces sels, des sels plombiques basiques qui renferment de la potasse ou de l'oxyde ammonique, mais qui se décomposent si rapidement, qu'on n'a pas pu les soumettre à l'analyse.

Dithyo-nitrite potassique et ammonique. — Nous arrivons maintenant aux dernières combinaisons de cette nombreuse série. Les sels en question se forment par l'acidification à l'air des sels doubles dont nous venons de parler; ils donnent naissance à du bisulfate et à un nouveau sel, qu'on peut séparer et obtenir à l'état de pureté, quand la base est la potasse, en vertu de sa faible solubilité dans l'eau et de sa stabilité. Quand on expose à l'air le sel potassique double, dont il a été question en dernier lieu, après l'avoir délayé dans un peu d'eau, il se décompose complétement au bout de vingt-quatre ou trente-six heures, et donne naissance à un sel pulvérulent, qu'on débarrasse par des lavages du bisulfate potassique qui se forme en même temps. Ce nouveau sel est composé de $2\,\dot{K} + 3\,\dot{\bar{H}} + \dddot{\bar{N}} + 2\,\ddot{\bar{S}}$, et renferme par conséquent 2 atomes d'acide dithyoneux,

au lieu d'acide sulfureux que contiennent les sels précédents. M. *Frémy* l'a appelé *sulfamidate potassique*, et l'acide *acide sulfamidique*; je le désignerai, conformément à l'exposition des compositions empiriques que j'ai donnée plus haut, par *dithyo-nitrite potassique.*

Ce sel est incolore; il est si peu soluble dans l'eau, qu'il exige 64 parties d'eau à 23° pour se dissoudre. Il cristallise en écailles, par l'évaporation à une douce chaleur. C'est un des sels qui se conservent le mieux; on peut le soumettre à plusieurs cristallisations successives, sans qu'il se décompose. Cependant il ne supporte pas une ébullition prolongée sans se convertir en sulfate potassique et ammonique.

Soumis à la distillation sèche, il produit de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, et un sublimé jaune, qui ressemble à du soufre, et qui est du sulfite ammoniacal, que l'eau convertit en sulfite ammonique.

Le *dithyo-nitrite ammonique* se prépare comme le sel potassique; mais on ne peut pas l'obtenir au même degré de pureté, parce qu'il se décompose plus facilement, et donne lieu aux produits de décomposition ordinaires de ces sels.

ENCORE UN SULFONITRITE POTASSIQUE. — Lorsqu'on expose moins longtemps à l'air le sel double, formé de 5-sulfonitrite et de sulfite potassique, après l'avoir humecté, de manière qu'il ne se forme que 1 atome de bisulfate potassique, il en résulte un autre sel, que M. *Frémy* n'a pas encore eu le temps d'isoler et d'étudier comme il l'aurait désiré, mais dont les analyses qu'il en a faites s'accordent avec la formule $3\,\dot{K} + 3\,\dot{\overline{H}} + \dddot{\overline{N}} + 4\,\dddot{S} + \ddot{\overline{S}}$. M. *Frémy* lui a donné le nom de *métasulfammonate de potasse.*

M. *Frémy* a terminé son mémoire par des considérations théoriques sur la nature de ces combinaisons et a cherché à confirmer qu'elles sont des combinaisons quaternaires de soufre, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène, groupés d'une manière analogue aux composés de la nature organique, par exemple, comme le sont le carbone, l'hydrogène, le nitrogène et l'oxygène dans l'acide urique. Si M. *Frémy* entend par là que la composition rationnelle des combinaisons qu'il a découvertes nous est tout aussi inconnue que celle de l'acide urique, je partage entièrement sa manière de voir. S'il croit que ces corps acides sont des combinaisons copulées, dans lesquelles nous ne pouvons pas encore distinguer l'acide de la copule, de même que l'acide urique est probablement composé d'un acide et d'une copule, sans que nous puissions arriver à découvrir ni la composition de l'acide ni celle de la copule, je suis encore complétement de son avis. Mais s'il croit que, de même que le corps acide dans l'acide urique doit avoir un radical composé de carbone et d'hydrogène ou peut-être encore de nitrogène, ces corps acides doivent contenir des radicaux composés de soufre, d'hydrogène et de nitrogène, alors je ne peux plus

être de son opinion, et je dois déclarer qu'il vaut mieux chercher à découvrir la composition rationnelle de ces deux espèces de combinaisons, chacune isolément, avant de vouloir les comparer. En attendant, la science doit exprimer sa haute reconnaissance à M. *Frémy* pour ses longues et pénibles recherches, dont les résultats sont d'une très grande importance.

PHOSPHORE. — LUEUR DU PHOSPHORE. — M. *Fischer* (1) a fait des expériences sur la lueur du phosphore. Le phosphore luit à l'air sans fumer entre — 6° et 0°. Au-dessus de 0° il fume; en outre, il absorbe peu à peu tout l'oxygène de l'air, et ne laisse que le nitrogène dans lequel il s'évapore; de sorte que, si l'on rend l'air, toute la masse devient lumineuse pendant quelques instants par l'oxydation de la vapeur de phosphore. Dans l'air humide, où la vapeur d'eau peut se renouveler à mesure que l'acide phosphoreux la condense, le phosphore luit et fume plus fortement, et l'absorption de l'oxygène est plus rapide que dans toute autre circonstance. L'oxydation dans l'air anhydre est au contraire si lente, que le phosphore qu'on place dans de l'air sec sur du mercure ne diminue pas considérablement la proportion de l'oxygène, même au bout de plusieurs semaines. Pendant tout ce temps, le phosphore luit, mais ne fume pas. Dans le gaz oxygène, il ne commence à luir qu'à + 20°, et continue plus faiblement; dès que la température tombe à + 16°, il cesse de luir. Dans le gaz oxygène humide il luit, fume et s'échauffe tellement, qu'il peut facilement entrer en fusion et s'enflammer; dans l'oxygène sec, au contraire, il luit plus faiblement sans fumée, et il s'écoule un espace de temps considérable avant que le volume du gaz ait diminué d'une quantité notable.

Le phosphore luit pendant quelque temps dans l'hydrogène, le nitrogène, l'acide carbonique et le cyanogène; puis il s'éteint, et le gaz contient de la vapeur de phosphore. Cette lueur est due à de petites quantités d'air atmosphérique qui sont mélangées avec ces gaz, et aux dépens desquelles le phosphore luit jusqu'à ce que l'oxygène soit tout consumé. Le phosphore ne luit point, au contraire, dans de l'hydrogène qui a été privé d'oxygène par du potassium, ni dans le nitrogène qui a été traité de la même manière par le potassium, par des tournures de plomb humides ou par un sel ferreux. Mais le phosphore se vaporise sans luire dans ces gaz exempts d'oxygène, jusqu'à ce que le gaz soit chargé d'une quantité de vapeur de phosphore qui corresponde à la tension qu'il a à la température à laquelle on opère. C'est pour cela que lorsque ce gaz vient en contact avec l'air atmosphérique, il devient lumineux pendant quelques instants, en vertu de l'oxydation du gaz de phosphore.

(1) Journ. fur pr. Chemie, xxxv, 342.

M. *Fischer* a conclu de ses expériences que le phosphore ne luit dans aucun gaz qui n'est pas mélangé avec une certaine quantité d'oxygène libre, que la lueur n'est due qu'à l'oxydation, et que la vaporisation du phosphore n'y joue aucun rôle. La fumée du phosphore ne luit pas du tout, et quand elle paraît lumineuse, cela vient de ce que la lueur qui entoure la surface immédiate du phosphore éclaire la fumée plus que l'air ambiant. Toutefois cette assertion n'est pas exacte et ne peut pas l'être; elle n'est pas non plus une conséquence du résultat principal des expériences de M. *Fischer*, savoir : que l'oxydation est la seule cause de la lueur du phosphore. Tout le monde qui a vu du phosphore luir dans l'obscurité a pu s'assurer que la fumée que l'on détourne en faisant de l'air avec la main luit en se mélangeant avec l'air, et cela, parce qu'elle contient de la vapeur de phosphore qui continue à s'oxyder à l'air, à mesure qu'elle se mélange avec lui. Le phosphore ne luit pas dans le vide barométrique.

M. *Fischer* a essayé de déterminer la nature des produits qui résultent de l'oxydation du phosphore à l'air. Dans ce but, il a recueilli dans l'eau les produits de l'oxydation, et a mélangé cette dissolution avec du nitrate argentique, du chlorure mercurique, de l'acide sélénieux et de l'acide sulfureux, pour comparer ensuite les réactions avec celles que ces mêmes corps produisent dans l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux. Le sel argentique est le réactif qui donne les réactions les plus sûres, et qui l'ont conduit à admettre que l'acide qui se forme, quand le phosphore luit dans un espace fermé, est un mélange, en proportions variables, d'acide phosphoreux et d'acide hypophosphoreux. L'acide qu'il a obtenu en laissant le phosphore s'oxyder à l'air dans un entonnoir et en recueillant l'acide qui s'écoule dans une dissolution de soude jusqu'à sursaturation de l'alcali (il n'est pas dit si l'alcali était caustique ou carbonaté) était toujours de l'acide ^{c} phosphorique; lorsqu'il recueillait l'acide dans l'eau ou dans l'eau de chaux, il obtenait de l'acide ^{a} et ^{b} phosphorique.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. — Dans le Rapport précédent, p. 38, j'ai rendu compte de l'hydrogène phosphoré liquide, découvert par M. *Paul Thénard*, qui a maintenant publié (1) la description complète de ses expériences, dont je citerai ce qui n'a pas été dit précédemment.

La préparation de l'hydrogène phosphoré liquide offre quelques particularités qui sont dignes de remarque. On le prépare dans un flacon à trois tubulures, dans lequel on introduit du phosphure calcique et de l'eau, et que l'on place dans un bain-marie à 60°. Les trois tubulures sont fermées par des bouchons qui donnent passage à des tubes de verre.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 5.

Le tube du milieu est droit, un peu plus large que les autres, ouvert aux deux extrémités, et pénètre dans le flacon jusqu'à une petite distance du fond; il sert à introduire de temps en temps du phosphure calcique. Les deux autres tubes sont plus étroits et partent de la partie inférieure du bouchon; l'un d'eux est recourbé en dehors du flacon, de manière à le faire entrer dans un vase contenant du mercure, qui le bouche, et l'autre est coudé à angle droit au-dessus du bouchon, et, en outre, à quelques pouces de ce coude, il est courbé vers la terre, et se relève ensuite, de manière à former un U très large, dont la seconde branche est aussi coudée à angle droit, de sorte que l'U se trouve ainsi entre deux parties horizontales. Le tube dans la partie horizontale la plus éloignée doit être étiré à deux endroits, distants l'un de l'autre de quelques pouces, pour qu'on puisse au besoin le fondre à ces endroits à l'aide de la lampe. Au commencement de l'opération, l'extrémité de ce tube est fermée par un bouchon, et la partie en U plonge dans un bain de neige et de sel. Cela posé, on introduit dans le flacon un peu de phosphure calcique par le tube droit; il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, dont les bulles s'enflamment à l'air dans le flacon jusqu'à ce que l'oxygène soit entièrement consumé; à mesure que le volume de l'air augmente, il s'échappe par le tube qui plonge dans le mercure. Lorsque les bulles qui se dégagent par ce tube s'enflamment à l'air, on enlève le bouchon de l'autre tube, et le gaz se rend alors dans ce dernier, et se condense avec l'eau dans le tube en U qui est refroidi. (Il me semble que cet arrangement présente l'inconvénient que le gaz ne traverse pas préalablement un autre tube moins refroidi, dans lequel la majeure partie de l'eau se condenserait; car M. *Thénard* fait observer que l'eau gelée obstrue quelquefois le tube en U.) Lorsqu'on a recueilli dans le tube en U la quantité d'hydrogène phosphoré liquide qu'on a voulu préparer, on fond à la lampe le rétrécissement le plus rapproché de l'extrémité du tube, de manière à le fermer hermétiquement; puis on enlève le morceau extérieur. Dès que le tube est refroidi, on détache le tube en U; on ferme le bout ouvert avec le doigt, qu'on a eu soin d'envelopper de caoutchouc pour éviter de se brûler, car le gaz s'enflamme immédiatement à l'ouverture, puis on le retire du mélange froid; on laisse fondre les cristaux de glace pour rassembler l'eau en un point, et on le replonge dans le mélange pour congeler l'eau. Cela posé, on incline le tube pour faire couler l'hydrogène phosphoré liquide vers l'extrémité scellée à la lampe, et enfin on fond l'autre rétrécissement à la lampe, de manière à fermer et à détacher en même temps la partie du tube qui se trouvait entre les deux rétrécissements. De cette manière on obtient l'hydrogène phosphoré dans un tube scellé à la lampe et exempt d'air. Il faut le conserver dans l'obscurité dans un mélange d'eau et de glace.

L'hydrogène phosphoré liquide est transparent et incolore; il réfracte fortement la lumière, et conserve sa fluidité à — 20°. Il paraît entrer en ébullition entre + 30° et 40°. Dès qu'il vient en contact avec l'air, il s'enflamme et brûle comme du phosphore. 1 partie de ce liquide qu'on fait évaporer dans 500 parties de gaz hydrogène pur communique à ce dernier la propriété de s'enflammer spontanément. Il se décompose, sous l'influence de la lumière solaire, en gaz hydrogène phosphoré PH^3 qui se dégage, et en P^2H qui reste sous forme d'une poudre jaune. Au commencement, cette poudre reste en dissolution dans le liquide, et elle accélère beaucoup la décomposition par la lumière, dès qu'elle commence à se précipiter. Il est insoluble dans l'eau; mais il en est décomposé à la longue de la même manière que par la lumière solaire. L'acide chlorhydrique produit par une influence catalytique la même décomposition. Les oxydes métalliques et les chlorures le décomposent chimiquement au contact de l'eau.

Pour analyser l'hydrogène phosphoré liquide, on a introduit une ampoule de verre contenant une quantité pesée de ce liquide dans une cloche graduée renversée sur du mercure; après cela on a cassé la pointe de l'ampoule, et l'on a exposé la cloche à l'influence du soleil, jusqu'à ce que le volume n'augmentât plus. A l'aide du volume du gaz et de la pesanteur spécifique de l'hydrogène phosphoré, on a calculé le poids du gaz produit, qu'on a retranché du poids du liquide employé : la différence était le poids de l'hydrogène phosphoré solide. Toutes les expériences analytiques ont été décrites dans le mémoire, sans indiquer un seul résultat numérique, ce qui est une méthode blâmable de rendre compte de ses recherches; car celui qui désire examiner les preuves avant d'ajouter foi à un résultat exige absolument une exposition claire et précise des résultats numériques, qui, mieux que toute autre chose, donnent une idée de la confiance que peut inspirer le jugement de l'investigateur. Dans le cas qui nous occupe, il faut se contenter de l'affirmation que 100 parties d'hydrogène phosphoré liquide donnent 61,8 de gaz hydrogène phosphoré et 38,2 de la combinaison solide; d'où il résulte que la combinaison liquide est $H^2 P$, d'après la composition connue de la combinaison solide. Ce résultat s'accorde, en effet, avec la manière dont on prépare ce corps. M. *P. Thénard* a montré que le phosphure calcique est composé de $Ca^2 P$; ces deux atomes de calcium, en décomposant l'eau, pour former de la chaux, dégagent 2 équivalents d'hydrogène qui se combinent avec le phosphore pour former $H^2 P$. On obtient en même temps de l'hydrogène phosphoré gazeux, parce que l'eau exerce une action catalytique sur $H^2 P$, et le convertit en grande partie en hydrogène phosphoré gazeux et en hydrogène phosphoré solide. Mais l'on reconnaît facilement

que la combinaison liquide est celle qui se forme la première, parce que, lorsqu'on traite du phosphure calcique brut par une petite quantité d'eau, il s'en sépare un magma mou, qui est formé de la combinaison liquide et de phosphate calcique, qui se trouve mélangé avec le phosphure. Sous l'influence de la chaleur, ou au contact de l'acide chlorhydrique, il passe à l'état gazeux en laissant pour résidu la combinaison jaune solide. M. *Thénard* paraît avoir très bien expliqué toutes ces circonstances.

L'*hydrogène phosphoré solide* est la même combinaison que celle que M. *H. Rose* a découverte, et que M. *Magnus* et M. *Le Verrier* ont étudiée. M. *Le Verrier* a cherché à l'analyser, et l'a trouvée composée de H P. M. *Thénard* la prépare en dissolvant du phosphure calcique dans de l'acide chlorhydrique concentré; elle se précipite, et le gaz qui se dégage n'est pas spontanément inflammable. D'après M. *Thénard*, cette combinaison est d'un jaune serin quand elle est récemment préparée, et devient orange sous l'influence des rayons solaires. Elle n'a pas d'odeur; à 200° elle s'enflamme à l'air, et brûle comme du phosphore : elle prend feu sous un coup de marteau. Elle est inaltérable dans l'air sec, mais dans l'air humide elle s'oxyde peu à peu. Quand on la soumet à la distillation sèche, elle produit $H^3 P$ à l'état gazeux et du phosphore; la décomposition commence déjà à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour distiller le phosphore. La masse devient d'un noir grisâtre par la chaleur, et reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Le chlore, le surchlorure phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, et les chlorides métalliques en général, l'oxydent et la décomposent instantanément, à l'exception du chlorure titanique, du chlorure stannique et du chlorure phosphoreux. La potasse caustique agit sur elle à peu près comme sur l'oxyde phosphorique, et produit une quantité notable de la combinaison d'oxyde phosphorique et de potasse. Avec le chlorate potassique et quelques oxydes métalliques, tels que l'oxyde argentique, l'oxyde mercurique et même l'oxyde cuivrique, elle détone avec une incroyable violence, sous le choc ou par un léger frottement.

L'analyse de cette combinaison a conduit M. *Thénard* à la formule $H P^2$, qui y suppose moitié moins d'hydrogène que celle de M. *Le Verrier*. La description des expériences analytiques laisse beaucoup à désirer, mais le résultat en est probablement exact, parce qu'elle est proportionnelle à l'oxyde phosphorique et à la composition du phosphure de soufre inférieur.

M. *Thénard* a observé qu'on obtient quelquefois de l'hydrogène phosphoré solide, d'une couleur verdâtre, lorsqu'on dissout du phosphure calcique dans de l'acide chlorhydrique. Cette couleur est due à un mé-

lange de substances étrangères, car l'hydrogène phosphoré solide, qui est de cette couleur, produit moins de la combinaison gazeuse que celui qui est pur.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ PRODUIT PAR LE PHOSPHORE, LA POTASSE ET L'ALCOOL. — L'on sait, d'après les expériences de *Grotthuss* et de *Tromsdorff*, que le phosphore qu'on fait bouillir dans une dissolution alcoolique de potasse produit du gaz hydrogène phosphoré, contenant du carbone, et que le phosphore liquide, qui reste liquide après le refroidissement, produit de l'hydrogène phosphoré quand on le chauffe, de sorte qu'il est réellement de l'hydrogène phosphoré liquide. M. *Poggiale* (1) a fait un examen approfondi de cette réaction. Il a montré que le gaz qui se dégage entraîne avec lui de la vapeur d'alcool, qu'on peut enlever par un lavage à l'eau pure, et qui explique la présence de la majeure partie du carbone dans le gaz ; mais il a montré aussi que le gaz, après avoir été agité avec une dissolution de sulfate cuivrique, qui absorbe l'hydrogène phosphoré, retient encore une quantité notable de gaz hydrogène libre et un peu de gaz élayle (gaz oléfiant). Quant au phosphore liquide, on sait depuis longtemps, d'après les expériences de M. *Bœttger*, que cette circonstance est due à un état moléculaire particulier du phosphore, qui disparaît immédiatement dès qu'on touche le phosphore liquide avec un corps pointu. Mais la propriété de ce phosphore de produire de l'hydrogène phosphoré sous l'influence de la chaleur est due à une petite quantité de la dissolution potassique dont il est pénétré, et qu'on peut enlever en le lavant avec de l'eau privée d'air ; après cette opération, il ne produit plus de gaz.

PRÉPARATION FACILE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. — M. *Grégory* (2) a indiqué une méthode plus simple de préparer de l'acide phosphorique par, au moyen d'os calcinés. Lorsqu'on prépare l'acide phosphorique au moyen d'os calcinés, on décompose ces derniers par de l'acide sulfurique, et l'on ajoute de l'acide sulfurique en excès pour dissoudre le phosphate calcique acide et précipiter le sulfate calcique, puis on ajoute encore de l'acide sulfurique, de manière à séparer toute la chaux, et à obtenir dans la dissolution l'acide phosphorique mélangé avec de l'acide sulfurique et du phosphate magnésique. Lorsqu'ensuite on évapore l'acide et qu'on calcine le résidu pour chasser l'acide sulfurique, il reste un mélange d'acide phosphorique avec la quantité de phosphate magnésique que contenaient les os. M. *Liebig* a proposé de séparer le sel magnésique en reprenant le résidu par l'alcool, qui ne dissout qu'une minime partie du sel magnésique, et qui dépose au bout de quelques jours

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 81.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 94.



le sel qui a pu se dissoudre. M. *Grégory* a trouvé que cette méthode ne fournit point de l'acide phosphorique exempt de magnésie, et que la dissolution alcoolique ne dépose point de phosphate magnésique. En revanche il a remarqué que si l'on redissout dans l'eau l'acide phosphorique calciné, qu'on évapore cette dissolution, et qu'on la maintienne ensuite dans un creuset de platine pendant un quart d'heure ou une demi-heure à 315°, l'acide perd sa transparence et dépose le phosphate magnésique dans un état particulier, dans lequel il ne se dissout pas lorsqu'on redissout l'acide dans l'eau. Je reviendrai plus tard, dans le chapitre des sels, sur ce sel magnésique.

Si l'on filtre ensuite cette dissolution de l'acide, qu'on l'évapore et qu'on chauffe le résidu au rouge dans un creuset de platine, on obtient, d'après M. *Grégory*, de l'acide phosphorique parfaitement pur.

Toutefois cette pureté ne peut guère être absolue, à moins qu'on n'ait fait bouillir préalablement les os calcinés pour les débarrasser du carbonate sodique et du sel marin qu'ils contiennent, et qui montent environ à 3 p. 100. Dans tous les cas, la méthode de M. *Grégory* est bien préférable à la méthode pharmaceutique ordinaire, qui consiste à précipiter le phosphate calcique acide par l'ammoniaque caustique, qui ne fournit que la moitié de l'acide que les os contiennent, et qui est beaucoup plus dispendieuse.

CONSTITUTION DES ACIDES DU PHOSPHORE. — Dans le Rapport 1843, p. 23, j'ai mentionné les expériences de M. *Wurtz* sur l'acide hypophosphoreux, qui l'ont conduit à admettre que les acides du phosphore renferment un radical composé de phosphore et d'hydrogène. Il a fait de nouvelles expériences (1) pour confirmer cette opinion peu plausible; mais, comme elles ont été publiées très succinctement dans une notice préliminaire, j'en rendrai compte plus tard, lorsqu'elles auront été publiées plus en détail. Il a fait observer que l'existence de l'acide phosphoreux anhydre ne signifie plus rien depuis que M. *Gerhardt* a imaginé de désigner tous les acides anhydres par anhydrides, et de les considérer comme des corps différents des acides.

SURCHLORIDE PHOSPHORIQUE. — Nous avons vu dans le Rapport précédent, p. 249, par des expériences de M. *Cahours*, que, dans l'acide acétique hydraté gazeux à 145°, les éléments sont condensés à 3 volumes, mais que lorsqu'on a déterminé la densité du gaz à 219°, ils n'étaient condensés qu'à 4 volumes. M. *Cahours* a signalé (2) un autre exemple de la variabilité de la densité, suivant la température à laquelle on la détermine; et cela pour le surchloride phosphorique. Le tableau suivant indique les résultats suivant les températures.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 129.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 133.

Température.	Densité.	Température.	Densité.
190°	4,99	274°	3,84
200	4,85	288	3,67
208	4,73	289	3,69
230	4,30	300	3,654
250	3,99	327	3,656

Lorsqu'on calcule la pesanteur spécifique théorique des éléments à l'état gazeux d'après la pesanteur spécifique de l'oxygène de M. *Regnault*, p. 16, et le poids équivalent du phosphore de M. *Pelouze*, p. 20, on a :

$$\begin{array}{lr} \text{1 volume de vapeur de phosphore. . } & = 2,21295 \\ \text{5 volumes de chlore gazeux . . . . .} & = 12,25260 \\ \hline & 14,46555 \end{array}$$

$$\frac{14,46555}{4} = 3,6164$$

Ce qui suppose une condensation de 6 volumes à 4 volumes. Si la condensation ramène ces 6 volumes à 3 volumes, la pesanteur spécifique du gaz est de 1/3 plus élevée, savoir : 4,8215, ou à peu près égale à celle que le gaz possède aux températures inférieures qui sont voisines du point d'ébullition.

M. *Cahours* n'a pas pu découvrir ce rapport, parce qu'il a adopté la méthode des chimistes français et a supposé que le surchloride phosphorique est composé de 1 atome de phosphore et de 10 atomes de chlore, par conséquent, à l'état gazeux, de 1 volume de vapeur de phosphore et de 10 volumes de chlore qui, en se combinant, se condensent de 11 volumes en 8 volumes. Les expériences semblent prouver que les éléments des gaz composés présentent au moins deux états de condensation différents, à des températures différentes au-dessus du point d'ébullition; la plus grande condensation a lieu à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition, et une autre plus faible à une température plus élevée. La série des densités exposée plus haut montre que la dilatation du gaz n'a pas lieu subitement à une certaine température, mais qu'elle s'effectue progressivement, de telle façon que le gaz est formé de mélanges de la combinaison la plus condensée et de celle qui l'est moins, qui augmente avec la température jusqu'à ce que la première disparaisse tout-à-fait. Du reste cela peut aussi être une conséquence de ce que la modification exige un certain temps pour s'effectuer, et, par conséquent, que lorsque le gaz a atteint la température à laquelle il devrait se dilater complétement, s'il y était maintenu assez longtemps, ce point est difficile à saisir dans ces expériences, qui ont ordinairement une très petite durée.

CHLORE. — NOUVELLE PRÉPARATION DU CHLORE. — M. *Oxland* (1) a pris un brevet en Angleterre pour une nouvelle méthode de préparer le chlore. Cette méthode consiste à brûler l'hydrogène de l'acide chlorhydrique au moyen de l'oxygène de l'air ; il obtient ainsi un mélange de chlore et de nitrogène, qu'il fait passer d'abord dans de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, puis sur de l'hydrate calcique pour former de l'hypochlorite calcique. Il produit du gaz acide chlorhydrique au moyen de sel marin et d'acide sulfurique, le fait passer à travers un vase contenant des fragments de briques imprégnés d'acide sulfurique, et dans lequel coule un filet continu d'acide sulfurique, qui, en sortant de ce vase, entraîne l'eau qu'il a absorbée. Il mélange le gaz à la sortie de ce vase avec de l'air atmosphérique, et conduit le mélange à travers un fourneau dans lequel est ménagé un espace rempli de fragments de briques qui sont chauffés au rouge ; de là il passe dans de l'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique non décomposé, et enfin il se rend dans la chambre garnie d'hydrate calcique.

J'ai indiqué cette méthode à cause de la nouveauté ; car, pour la pratique, elle paraît bien inférieure à la méthode ordinaire, qui consiste à traiter l'hyperoxyde manganique par l'acide chlorhydrique.

ALLOTROPIE DU CHLORE. — Dans les Rapports 1844, p. 31, et 1845, p. 40, j'ai mentionné les expériences de M. *Draper*, qui montrent que le chlore offre deux états allotropiques différents. Il a encore publié de nouvelles recherches (2) sur ce sujet, qui confirment les résultats des précédentes. Il distingue donc deux états allotropiques du chlore, dont il désigne l'état actif (comparativement) par Clα, et l'état passif par Clβ, et prétend, en se fondant sur ses expériences, qu'il existe en outre des états intermédiaires d'une activité progressive. Voici l'expérience sur laquelle il base cette opinion. Il remplit un ballon de verre à col long et étroit avec une dissolution de chlore dans de l'eau bouillie et refroidie, préparée dans l'obscurité, et le renverse dans un vase convenable contenant le même liquide. On peut laisser le tout dans l'obscurité aussi longtemps qu'on voudra sans qu'il survienne un changement, sinon peut-être une diminution de la quantité de chlore contenue dans la dissolution, à cause de l'évaporation à la surface exposée à l'air. Mais si l'on expose ensuite le ballon à la lumière solaire, pendant dix minutes, par exemple, on aperçoit bientôt un dégagement de gaz, qui continue dans l'obscurité pendant plusieurs jours, mais en diminuant d'intensité, et qui s'arrête longtemps avant que le chlore ait disparu. Le gaz qui se dégage est de l'oxygène provenant de l'eau, dont l'hydrogène s'est combiné avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique.

(1) Chemical Gazette, n° 72, p. 439.
(2) Phil. Mag., XXVII, 327.

Le dégagement d'oxygène qui continue dans l'obscurité est d'autant plus rapide et se prolonge d'autant plus longtemps, que le ballon a été exposé plus longtemps aux rayons solaires. On peut expliquer ce phénomène d'un manière bien simple en admettant que l'action de la lumière solaire exige un certain temps, que les parties du gaz les plus rappochées de la lumière, celles qui sont immédiatement contre la surface du verre, au travers de laquelle la lumière pénètre, éprouvent les premières cette modification, et qu'il faut un espace de temps assez long avant que toutes les parties du gaz aient pu se rapprocher assez de cette surface sur laquelle la lumière solaire agit directement. Il est donc évident que tant que le tout n'a pas éprouvé cette modification, le gaz contient un mélange de Clα et de Clβ, dans lequel la quantité de Clα augmente avec la durée de l'action de la lumière, jusqu'à ce qu'enfin il n'y ait plus que Clα. La continuation du dégagement de gaz dans l'obscurité prouve que cette modification exige un certain temps, car le Clα, formé sous l'influence de la lumière, ne met pas immédiatement l'oxygène de l'eau en liberté; mais il continue plus ou moins longtemps après que l'appareil a été replacé à l'obscurité.

Pour montrer que c'est la lumière qui agit et non l'élévation de température, il a exposé à la lumière solaire deux ballons semblables et pleins d'eau de chlore, mais dont l'un était recouvert de noir de fumée; ce dernier s'est échauffé beaucoup plus, mais il ne s'y est point dégagé d'oxygène.

M. *Draper* a fait encore une autre expérience, aussi simple qu'élégante, pour prouver que l'action de la lumière augmente l'affinité du chlore pour l'hydrogène. Il a pris deux petites cloches de verre usées à l'émeri, dont l'une était tubulée et dont l'autre ne l'était pas. Il s'est en outre procuré des plaques de verre usées sur une surface plane, et qui étaient percées chacune dans le milieu d'un trou rond de 1/4 de pouce de diamètre environ. Ces cloches pouvaient donc être adaptées hermétiquement sur ces plaques au moyen d'un peu de cérat, et les plaques pouvaient être ajustées par l'autre surface l'une sur l'autre, également à l'aide d'un peu de cérat, de telle manière que les trous ne se rencontrassent pas, mais qu'on pût les faire coïncider l'un avec l'autre en faisant glisser les plaques, pour établir la communication entre les deux cloches. Je n'ai pas besoin de décrire comment on remplissait la cloche non tubulée avec du chlore, desséché sur du chlorure calcique, et la cloche tubulée avec de l'hydrogène séché de la même manière. Après avoir fixé les cloches bout à bout par l'intermédiaire des plaques dont les trous ne coïncidaient pas, on a placé l'appareil pendant une demi-heure au soleil, puis on l'a retiré dans une chambre éclairée par une lumière diffuse faible; l'on a ouvert la tubulure de la cloche d'hydrogène dans une dissolution saturée

de sel marin, et l'on a fait glisser les plaques de manière à établir la communication d'une cloche à l'autre par les trous pratiqués au centre. Les gaz ont immédiatement commencé à se mélanger, et quelques instants après il s'est formé de l'acide chlorhydrique qui a été absorbé par la dissolution saline qui s'élevait graduellement dans la cloche. Dans un appareil parfaitement semblable à celui que nous venons de décrire, mais dont la cloche de chlore gazeux n'avait pas été exposée aux rayons solaires, et qu'on avait placé à côté du premier pour comparer leur marche, il ne s'est point formé d'acide chlorhydrique, et la dissolution ne s'est pas élevée dans la cloche à travers la tubulure.

M. *Draper* conclut de ses expériences que l'action de la lumière sur le chlore consiste à le rendre plus électro-négatif, et que la décomposition de l'eau est due sous cette influence à une simple combinaison avec l'hydrogène et non à un partage du chlore entre l'hydrogène et l'oxygène pour former $\overline{H}\overline{Cl}$ et $\dot{\overline{Cl}}$ qui dégagerait son oxygène sous l'influence de la lumière. Cette idée semble être une conséquence incontestable de la circonstance que $Cl\alpha$ conserve dans l'obscurité son action décomposante et la faculté de dégager de l'oxygène; mais il a cependant voulu la confirmer par une autre expérience. Dans ce but il a exposé à l'action du soleil un ballon plein d'eau de chlore et renversé dans de l'eau de chlore, jusqu'à ce que la décomposition commençât; il l'a ensuite chauffé à l'aide d'une lampe à esprit de vin, de manière à chasser le chlore et l'oxygène de la dissolution et à faire sortir du ballon une grande partie du liquide. Cela posé, il a transporté l'appareil dans l'obscurité, où le chlore a été de nouveau absorbé, de sorte que l'eau est remontée dans le ballon; mais au bout de peu de temps le dégagement d'oxygène a recommencé par de très petites bulles et a continué pendant plusieurs jours.

Ces expériences prouvent de la manière la plus évidente que la lumière solaire communique au chlore gazeux un état allotropique différent de celui du chlore, qui résulte de la préparation ordinaire par l'acide chlorhydrique et l'hyperoxyde manganique. Depuis que nous avons appris à connaître la faculté de plusieurs éléments de se présenter dans différents états allotropiques, la découverte de M. *Draper*, qui s'était offerte d'abord comme une exception presque inexplicable, est devenue un nouveau fait à enregistrer dans cette classe de phénomènes chimiques. Il reste maintenant pour $Cl\alpha$, comme pour $O\alpha$, à déterminer par des expériences les différentes réactions qu'ils présenteront avec d'autres corps et à les comparer avec celles de la modification β. M. *Draper* a déjà fait connaître les points les plus importants à l'égard du chlore et de l'hydrogène.

Il a enfin utilisé l'idée de l'état allotropique du chlore pour expliquer les phénomènes qui résultent de la substitution de l'hydrogène par le chlore dans les combinaisons organiques où le chlore joue le rôle de

l'hydrogène, et il admet que $Cl\beta$, qui est l'état inactif, est la forme sous laquelle le chlore remplace et joue le rôle de l'hydrogène.

Nous reviendrons sur ces substitutions dans la chimie organique.

Acide hypochloreux. — M. *Williamson* (1) a montré par une série de belles expériences que les hypochlorites se décomposent sous l'influence d'un excès de chlore en chlorure et en acide hypochloreux libre, qu'on peut séparer par la distillation.

Lorsqu'on sature, par exemple, de l'eau de baryte par du chlore, on obtient un mélange de $Ba\,\bar{Cl}$ et de $\dot{Ba}\,\dot{\bar{Cl}}$; si l'on continue à faire passer un courant de chlore dans le mélange, on obtient dans la dissolution $2\,Ba\,\bar{Cl} + 2\,\dot{\bar{Cl}}$, dont on peut séparer l'acide hypochloreux par la distillation. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans le premier mélange, la moitié de la baryte se précipite, et il reste en dissolution $Ba\,\bar{Cl}$ et $\dot{\bar{Cl}}$ qu'on peut distiller. L'acide carbonique ne produit pas de précipité dans le second mélange.

Avec les bases plus fortes, telles que la potasse et la soude, il se forme du chlorate alcalin dès le commencement, de sorte que la réaction n'est pas aussi nette. Mais lorsque les carbonates alcalins se décomposent sous l'influence du chlore, ce n'est que la portion de chlore qui forme du chlorure qui chasse l'acide carbonique, et il se forme de l'acide hypochloreux aux dépens de l'oxygène de la base; cet acide hypochloreux ne chasse pas l'acide carbonique, mais reste à l'état de liberté dans la liqueur. En présence d'une plus grande quantité d'acide hypochloreux, le chlorure potassique s'oxyde à ses dépens, et donne lieu à du chlorate potassique, de telle façon qu'en chauffant une dissolution de chlorure potassique mélangée avec de l'acide hypochloreux, on peut obtenir du chlorate potassique par le refroidissement. Ces considérations ont conduit à une méthode simple pour préparer l'acide hypochloreux. On délaie 1 partie de carbonate calcique avec 40 parties d'eau, et on y fait passer un courant de chlore. Le sel calcique se décompose avec dégagement d'acide carbonique, et il se forme un mélange de $Ca\,\bar{Cl}$ et de $\dot{\bar{Cl}}$ dont on peut séparer l'acide hypochloreux par la distillation. On le concentre ensuite par de nouvelles distillations, en ne recueillant que les premières portions. On peut conserver cet acide pendant plusieurs mois dans un flacon bouché et placé dans l'obscurité.

Les sels à base alcaline qui sont susceptibles de former des sels acides, tels que les sulfates et phosphates, se convertissent sous l'influence du chlore, quand ils sont en dissolution dans l'eau, en sel acide, chlorure et acide hypochloreux libre, qu'on peut séparer par la distillation.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 133.

CHLORURE NITRIQUE. — M. *Bineau* (1) a fait de nouvelles recherches pour savoir si les combinaisons détonantes des corps haloïdes avec le nitrogène contiennent de l'hydrogène, et il a prouvé par plusieurs expériences analytiques que la combinaison du chlore ne renferme point d'hydrogène, et qu'elle est composée de $N\,Cl^3$.

IODE. — CONDUCTIBILITÉ DE L'IODE POUR L'ÉLECTRICITÉ. — On sait que l'iode ne laisse pas passer le courant électrique, et qu'il a été considéré, pour cette raison, comme non-conducteur de l'électricité. M. *Riess* (2) prétend qu'il se comporte, à l'égard de l'électricité de frottement, comme les semi-conducteurs, dont plusieurs ne laissent pas non plus passer le courant électrique.

IODURE NITRIQUE. — M. *Bineau* (3) a aussi fait de nouvelles recherches sur l'iodure nitrique, et l'a analysé dans l'eau, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré, soit à l'aide d'une dissolution de sulfite ammonique. Les nombreuses analyses qu'il a faites ont prouvé que ce corps n'est pas composé d'une manière analogue au chlorure nitrique, mais qu'il renferme réellement de l'hydrogène, ainsi que M. *Millon* et M. *Marchand* l'avaient signalé. Les analyses s'accordent avec la formule empirique HNI^2, qui correspond sur 100 parties à :

	Équiv.	Centièmes.
Hydrogène.	1	0,3715
Nitrogène	1	5,2105
Iode.	2	94,4180

Quant à la composition rationnelle de ce corps, M. *Bineau* avance trois formules, ou manières de l'envisager : 1° NHI^2, de l'iodimide, ou une combinaison binaire de 1 atome d'imidogène avec deux équivalents d'iode ; 2° deux équivalents d'iodure nitrique avec un équivalent d'ammoniaque $=2NI^3+NH^3$; et 3° conformément aux idées de M. *Laurent*, comme de l'ammoniaque dans laquelle deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents d'iode. On peut aussi dire, et peut-être avec plus de raison, que ce corps est de l'iodure nitrique dans lequel un équivalent d'iode est remplacé par un équivalent d'hydrogène, ou bien de l'acide nitreux dans lequel les 3 atomes d'oxygène sont remplacés par un équivalent d'hydrogène et deux équivalents d'iode. Ces trois opinions sont aussi peu plausibles les unes que les autres. La dernière a probablement été citée en faveur de ceux qui attachent de l'importance à des opinions de cette nature, ou peut-être par politesse pour l'auteur.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 82.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 51.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 71.

M. *Bineau* n'a pas cherché à décider laquelle des deux premières il envisage comme la plus exacte : quant à la première, il est évident qu'elle n'explique pas la violente détonation, tandis que la seconde en rend compte.

IODURE NITRIQUE AMMONIACAL. — M. *Bineau* a également fait de nouvelles expériences sur la composition de l'iodure nitrique ammoniacal, et a confirmé les analyses antérieures qu'il en avait faites, savoir : que deux équivalents d'iode absorbent trois équivalents d'ammoniaque pour en être saturés. Cette proportion explique d'une manière très simple la formation de l'iodure nitrique ammoniacal. Si de

1 équiv. d'iodure ammoniacal	$= 4I + 3N + 9H$
on retranche 2 at. d'iodure ammonique. .	$= 2I + 2N + 8H$
il reste.	$= 2I + N + H$

qui, pris trois fois, donne 1 atome d'iodure nitrique ammoniacal, $= NH^3 + 2NI^3$.

Pour réfuter l'opinion de M. *Millon*, qui supposait qu'il se dégageait du nitrogène dans cette réaction, il a comparé le volume primitif du gaz ammoniac avec celui du résidu, après la saturation et avec le poids de la portion absorbée. Cette comparaison a montré que le volume du résidu gazeux n'avait point augmenté, ainsi que cela aurait dû arriver s'il y avait eu du nitrogène mis en liberté.

ACIDE HYPO-IODEUX. — M. *Koene* (1) a fait quelques essais dans le but de préparer de l'acide hypo-iodeux, en traitant de l'oxyde mercurique préparé par voie humide par une dissolution alcoolique d'iode. Il a obtenu de cette manière une dissolution qui n'a pas tardé à se décomposer, et dont il a calculé les produits de décomposition dans la supposition que la dissolution contenait de l'acide hypo-iodeux et de l'oxyde mercurique. Ces expériences ne sont ni claires, ni concluantes, et peuvent tout au plus servir de prétexte pour de nouvelles recherches sur cette combinaison, qui existe probablement.

ACIDE SILICIQUE ET ACIDE BORIQUE. — M. *Einbrodt* (2) a communiqué son opinion sur la question si souvent discutée du nombre d'atomes d'oxygène de l'acide silicique. Il admet, ainsi que M. *L. Gmelin*, que l'acide silicique contient 2 atomes d'oxygène ; mais les preuves qu'il cite sont plus verbeuses que décisives. M. *Hermann* (3) a aussi essayé de décider cette question, et a conclu de ses expériences que l'acide silicique et l'a-

(1) Pogg. Ann., LXVI, 302.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 332.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXV, 233.

cide borique ne contiennent que 2 atomes d'oxygène. Aucune expérience connue ne décide entièrement la question ; plusieurs sont favorables à l'opinion qui n'admet que 2 atomes d'oxygène dans l'acide silicique ; mais il n'y en a pas moins qui en supposent 3 atomes. Parmi ces dernières se trouvent les analyses des silicates simples, dont la composition ne s'explique pas d'une manière satisfaisante dans l'hypothèse de 2 atomes d'oxygène. Dans le 3e volume de la 5e édition de mon *Traité de Chimie*, j'ai envisagé et discuté cette question sous les différents points de vue qu'elle présente, et j'abandonne volontiers aux calculateurs le soin de la décider, s'ils le peuvent.

ACIDE SILICIQUE HYDRATÉ. — Dans le Rapport précédent, p. 439, il a été question de deux silicates éthyliques différents. M. *Ebelmen*, qui les a découverts, a trouvé (1) que si l'on abandonne l'un de ces éthers dans un flacon qui ne soit pas assez bien bouché pour ne pas laisser pénétrer l'air atmosphérique humide, il se forme, aux dépens de l'humidité de l'air, de l'alcool qui s'évapore et de l'acide silicique hydraté qui se dépose peu à peu à l'état mou et transparent. L'acide silicique se tasse à mesure que la décomposition de l'éther avance, et il est d'autant plus beau que la décomposition est plus lente. Si cette dernière est trop rapide, la masse se fendille. La décomposition de 5 à 6 grammes de cet éther exige deux à trois mois. Pendant tout le temps qu'elle dure, l'air dans le flacon a une odeur alcoolique qui persiste ensuite dans l'acide durci. Quand la décomposition est terminée, l'acide constitue une masse compacte limpide et transparente, qui a l'éclat et la cassure du cristal de roche, et qui est assez dure pour rayer le verre faiblement, mais cependant d'une manière bien visible. La pesanteur spécifique de cette masse est 1,77 ; elle est une combinaison chimique d'acide silicique et d'eau, $\dot{H}^3\dddot{Si}^2$, et présente la même composition que l'hydrate ferrique qui se forme par l'oxydation du fer dans l'eau. M. *Ebelmen* croit que cet acide pourrait être employé pour polir des verres d'optique.

HYDROPHANE. — Si l'éther qu'on abandonne à l'action de l'air humide contient du chloride silicique non décomposé, il se forme aussi de l'acide silicique solide ; mais la masse est opaque, et cela d'autant plus que l'éther contenait une plus forte proportion de chloride. L'acide qu'on obtient ainsi jouit de la même propriété qui distingue l'hydrophane, savoir : de devenir transparente par l'immersion dans l'eau, et de redevenir opaque par la dessiccation à l'air. Il paraîtrait que l'opacité est due à cette portion de l'acide silicique qui résulte de la décomposition du chloride. D'autres corps qui se trouvent mélangés par hasard avec l'éther donnent

(1) Chem. Gazette, n° 71, p. 409.

aussi lieu à un acide opaque, mais qui ne devient pas transparent sous l'eau.

CARBONE. — PROPRIÉTÉ DU CHARBON DE PRÉCIPITER DES CORPS DISSOUS. —MM. *Weppen* (1), *Chevallier* (2) et *Warrington* (3) ont fait des expériences sur la propriété du charbon de bois et du charbon animal de précipiter des corps dissous. Celles de M. *Weppen* sont les plus riches en résultats. Il a trouvé que les matières inorganiques suivantes se précipitent sur le charbon :

Sulfate cuivrique.	Chlorure stanneux.
— zincique.	— mercurique.
— ferreux.	Nitrate niccolique.
— chromique.	— cobaltique.
Nitrate mercurique.	— mercureux.
Acétate plombique.	— argentique.
Tartre stibié.	

Un grain de ces sels en dissolution dans une demi-once d'eau était précipité par 30 grains de noir animal (bouilli préalablement dans l'acide chlorhydrique, ensuite bien lavé et chauffé au rouge obscur). Cependant la précipitation n'était pas complète, et si l'on rajoutait du charbon, la quantité d'oxyde métallique en dissolution diminuait, mais ne disparaissait jamais complétement. L'explication de cette précipitation incomplète est que le sel que le charbon précipite à sa surface est un sel basique, de sorte que la liqueur devient acide et retient les dernières portions d'oxyde métallique avec plus d'affinité que le charbon n'en possède pour l'oxyde. En revanche, le charbon précipite complétement les oxydes métalliques des sels qui sont solubles dans l'ammoniaque.

Le charbon précipite aussi l'oxyde plombique en dissolution dans la potasse, et les acides métalliques des dissolutions d'antimoniate potassique et de tungstate potassique en laissant l'alcali dans la dissolution. Il décompose l'acide chromique et le bichromate potassique, lentement il est vrai, à la température ordinaire, mais cependant complétement. Quant au sel potassique, il ne reste que du carbonate potassique en dissolution. Il n'a pas d'action sur l'arséniate sodique et agit faiblement sur l'acide arsénieux dissous dans l'eau.

Le charbon précipite le soufre des sulfosels d'arsenic et d'antimoine avec le sulfure ammonique; il précipite l'iode dissous dans l'eau ou dans l'iodure potassique, et l'iodure mercurique en dissolution dans l'iodure ammonique. D'un autre côté, il ne précipite pas le soufre d'une dissolution dans l'alcool ou dans l'essence de térébenthine.

(1) Ann. der Chem. und. Pharm., LV, 241.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 356.
(3) Phil. Mag., XXVII, 269.

Les sels à base alcaline, le bitartrate potassique, le cyanure ferroso-potassique, le sulfate calcique, l'alun et la chaux de l'eau de chaux ne paraissent pas pouvoir être séparés de leurs dissolutions par le charbon ; mais ce dernier agit sur le chlorure barytique, particulièrement si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. Toutes ces précipitations s'effectuent plus rapidement et plus complétement avec le concours de l'ébullition.

M. *Weppen* a essayé l'effet du charbon sur les dissolutions des extraits organiques amers de rue, de coloquinte, de gentiane, de cassis, de cascarille et de trifolium aquaticum, et a trouvé que le charbon précipitait la matière amère de tous ces extraits, quand on employait trois fois plus de charbon que d'extrait dissous. La matière amère de l'extrait de columbo est précipitée par un poids égal de charbon. L'extrait d'aloès exige 13 fois son poids de charbon; l'extrait de noix de galles et l'acide tannique pur exigent 10 fois leur poids de charbon ; les infusions de racines de ratanhia et de quinquina, traitées par deux fois leur poids de charbon, perdaient la propriété de réagir sur les sels de fer. Le charbon précipitait assez complétement la résine des dissolutions alcooliques de résine de gaïac et de résine de jalap, pour que l'eau ne troublât plus leurs dissolutions.

M. *Chevallier* a principalement examiné l'action du charbon sur le nitrate et l'acétate plombique; ses expériences ont prouvé que le charbon précipite l'oxyde plombique très facilement et complétement. En revanche, il ne précipite point d'oxyde plombique d'une dissolution de chlorure plombique ou d'une dissolution acide de nitrate plombique.

M. *Warrington* a voulu essayer, dans un but industriel, d'enlever la couleur foncée de la bière brune anglaise, et il a été surpris de voir que l'amertume du houblon disparaissait avec la couleur. Cette expérience l'a conduit à examiner sous ce rapport d'autres matières amères qui ont donné un résultat semblable. Il a même trouvé que le noir animal précipite le sulfate quinique, le sulfate magnésique, le chlorure barytique et le sulfate sodique (?) de leurs dissolutions.

Quoique ces recherches n'aient réellement conduit à aucun résultat nouveau qui ne fût déjà connu par des expériences antérieures, j'ai cru convenable de les rassembler ici pour fixer l'attention sur ce sujet et sur la nécessité de l'explorer d'une manière complète. L'emploi du charbon dans les opérations de chimie technique est très considérable, et l'ignorance de ses propriétés à cet égard peut souvent conduire à des pertes, qu'on éviterait si l'on avait déterminé d'avance d'une manière sûre les matières que le charbon précipite et celles qu'il ne précipite pas. L'étude complète de ses réactions sera un travail très considérable ; mais elle ne peut conduire qu'à des résultats d'une utilité générale, et qui ne laissent

prévoir aucune découverte inattendue et brillante, circonstance pour ainsi dire nécessaire de nos jours pour engager les savants à des recherches laborieuses, dont le seul avantage est de se faire un nom parmi les savants. Il serait pour cela fort à désirer qu'une des sociétés scientifiques qui proposent des prix pour les meilleures recherches sur des sujets déterminés, choisit ce sujet pour une question de prix, et que le prix fût assez élevé pour compenser le temps employé et la peine que doivent occasionner les innombrables expériences qu'il y a à faire. La théorie de l'art de la teinture se rattache d'une manière si immédiate à la propriété du charbon de précipiter des matières en dissolution, que cette dernière mérite aussi sous ce point de vue d'être prise en considération.

ACIDE CHLOROXALIQUE. — M. *Kolbe* (1) a trouvé deux nouvelles méthodes pour préparer l'acide chloroxalique :

1° Le chlorure carbonique, CCl, que le chlore anhydre transforme en chloride oxalique, CCl^3, se convertit, sous l'influence du chlore en présence de l'eau, en acide chloroxalique, en vertu de la réaction suivante : sur 2 at. de chloride oxalique qui se forment, 1 atome se décompose, comme cela arrive fréquemment avec la majeure partie des chlorides électro-négatifs, en acide chlorhydrique, et en acide correspondant au chloride, dans le cas qui nous occupe en acide oxalique, qui se combine avec l'eau et avec l'autre atome de chloride oxalique pour former de l'acide chloroxalique hydraté; 4 at. de chlorure carbonique, 2 équivalents de chlore et 3 at. d'eau, donnent naissance à 3 at. d'acide chlorhydrique et à 1 at. de chloride oxalique combiné avec 1 at. d'acide oxalique et 1 at. d'eau. On peut dire que cette réaction compose l'acide chloroxalique au moyen de ses éléments. On introduit le chlorure carbonique dans un grand flacon, on le recouvre d'une couche d'eau, puis on remplit le flacon de chlore, on le ferme au moyen d'un bouchon de verre, et on l'expose au soleil. L'acide chloroxalique et l'acide chlorhydrique qui se forment se dissolvent tous deux dans l'eau; mais lorsque l'eau a acquis un certain degré d'acidité, l'acide ne s'y dissout plus aussi bien qu'au commencement, de sorte que vers la fin de l'opération une quantité notable du chlorure carbonique se convertit en chloride oxalique solide qui ne se dissout pas dans l'eau, et qui, lorsqu'il s'est séparé, n'est plus modifié par le chlore et l'eau pure. On évapore l'eau acide dans le vide sur deux vases, dont l'un contient de l'acide sulfurique pour absorber l'eau, et l'autre de l'hydrate calcique sec pour absorber l'acide chlorhydrique. L'on obtient ainsi de l'acide chloroxalique cristallisé parfaitement pur.

M. *Kolbe* s'est assuré de l'identité de cet acide avec l'acide chloroxalique, par l'analyse du sel argentique. Rappelons à cette occasion que c'est

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 181.

l'explication de la formation de cet acide au moyen de l'acide acétique hydraté et du chlore qui a attiré à la science la métalepsie et la théorie des types. La véritable explication se présente maintenant avec la plus grande clarté.

2° La méthode qui fournit le plus d'acide chloroxalique consiste à oxyder le chloral au moyen d'acide nitrique rouge fumant. Le chloral est composé de $C^4Gl^3HO^2$; si l'on ajoute 2 atomes d'oxygène, on a tous les éléments de l'acide chloroxalique hydraté $= \dot{H} + CGl^3 + \dddot{C}$.

Dans l'exposition que j'ai faite des différentes compositions probables du chloral, dans la 5ᵉ édition de mon *Traité de Chimie*, vol. I, il m'en a échappé une qui paraît être cependant la plus probable de toutes, savoir : $CGl^3 + CHO^2$, c'est-à-dire une combinaison de chloride oxalique avec du bioxyde formylique, qui est la formule rationnelle adoptée par M. *Kolbe* pour représenter la composition du chloral. L'acide nitrique décompose le bioxyde formylique de la manière suivante : L'équivalent d'hydrogène se convertit en eau, et $\ddot{C}$, qui reste, s'empare d'un atome d'oxygène pour former de l'acide oxalique qui se combine avec le chloride oxalique et l'eau.

La meilleure manière de préparer le chloral dans ce but est de traiter le chloral impur, résultant de la décomposition complète de l'alcool par le chlore, par six fois son poids d'acide sulfurique ordinaire, et de les laisser en contact jusqu'à ce que le chloral ait passé à l'état de la modification insoluble, et forme une masse dure analogue à la porcelaine, dont on décante l'acide, et qu'on lave bien à l'eau pure, après l'avoir réduite en poudre fine. Au moyen de cette opération, on enlève en même temps l'alcool, l'éther, l'acide acétique et l'acide sulfurique, et il n'est pas nécessaire de soumettre la masse blanche à la distillation pour reproduire la modification liquide; il est plus avantageux de l'employer à l'état pulvérulent.

Lorsqu'on arrose cette poudre avec de l'acide nitrique fumant, elle s'échauffe et dégage beaucoup de vapeurs rutilantes ; mais il faut ensuite entretenir la réaction à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce que la poudre soit entièrement dissoute. On sépare la majeure partie de l'acide nitrique par la distillation, et l'on place le résidu dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de l'hydrate calcique, où l'acide chloroxalique cristallise au bout de quelque temps. L'acide qu'on obtient de cette manière ne contient ni acide nitrique, ni acide oxalique, ni acide acétique; mais il renferme une trace de chloral qui nuit à la préparation de sels purs.

Le chloral liquide se convertit en acide chloroxalique dans une dissolution de chlorate potassique mélangée avec de l'acide chlorhydrique, mais le chloral solide n'y éprouve aucune altération.

M. *Kolbe* a fait à cette occasion quelques remarques sur l'opinion que j'ai avancée dans mon *Traité de Chimie*, vol. I, sur la composition de l'acide acétique, que j'envisage comme un acide oxalique copulé, dont la composition rationnelle est représentée par la formule $\bar{C}H^3 + \dddot{\bar{C}}$. Il adopte aussi cette opinion, et la considère comme la plus probable par les raisons suivantes : Lorsqu'on traite l'acide chloroxalique par un amalgame de potassium qui, sur chaque atome d'acide, contient 6 atomes de potassium, le chloride oxalique se convertit en $\bar{C}H^3$, c'est-à-dire en méthyle, qui reste combiné sous forme de copule avec l'acide oxalique, comme nous avons vu que cela a lieu avec l'acide dithyonique.

Cette réaction n'est cependant pas une véritable preuve ; car on pourrait aussi supposer que $\bar{C}H^3$ est combiné avec le radical de l'acide oxalique pour ne former qu'un seul radical composé. Mais M. *Kolbe* a remarqué en outre que si l'amalgame de potassium renferme moins de potassium, 3 atomes, par exemple, il ne se forme pas trace d'acide acétique, mais que l'acide chloroxalique se convertit en un autre acide contenant moins de chlore, qu'il ne se dégage point de gaz, et que tout se passe comme nous l'avons vu pour l'acide chloroxalodithyonique. Si cette observation est exacte, ainsi que tout semble le prouver, on peut définitivement envisager l'acide acétique comme étant de l'acide méthyloxalique. Malheureusement M. *Kolbe* a été interrompu dans ses recherches avant d'en avoir terminé cette partie importante, qu'il oppose à la métalepsie et à la théorie des types dont nous traiterons dans la chimie organique.

Je ferai ici une proposition à l'égard de la nomenclature de l'acide chloroxalique. Le chloride oxalique n'est pas la seule combinaison du chlore avec le radical de l'acide oxalique qui puisse se combiner avec l'acide oxalique. Nous apprendrons à connaître plus bas une autre combinaison, dans laquelle l'acide oxalique est combiné avec une combinaison de chlore, $\bar{C}Cl^2$, qui correspond à l'oxyde oxalique contenu dans l'oxamide, $\ddot{\bar{C}}$. Nous possédons ainsi plusieurs acides chloroxaliques, et peut-être en découvrira-t-on un autre plus tard composé de $\bar{C}Cl + \dddot{\bar{C}}$. Tous ces acides formeront la classe des *acides chloroxaliques*. $\bar{C}Cl + \dddot{\bar{C}}$ pourra donc être désigné simplement par *acide chloroxalique ;* $\bar{C}Cl^2 + \dddot{\bar{C}}$ par *acide bichloroxalique*, et $\bar{C}Cl^3 + \dddot{\bar{C}}$ par *acide trichloroxalique*, suivant le nombre d'équivalents de chlore qu'ils contiennent. Avec cette nomenclature simple, nous pourrons nous tirer d'affaire, au moins pendant un certain temps.

OXYDE CARBONIQUE. — M. *Filhol* (1) a indiqué une nouvelle méthode

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 99.



à l'aide de laquelle on peut se procurer facilement et à peu de frais le gaz oxyde carbonique. Elle consiste à traiter le sucre (de canne ou de raisin) ou l'amidon par 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, avec le concours d'une chaleur modérée. Le gaz se dégage facilement, et l'on arrête l'opération quand la masse commence à se solidifier. 20 grammes de sucre fournissent environ 2 litres de gaz, dont 1/3 est de l'acide carbonique qu'on sépare, ainsi que l'acide sulfureux qui pourrait se former, en recueillant le gaz sur du lait de chaux. Cette méthode est la moins dispendieuse de toutes les méthodes par voie humide qui ont été proposées.

Les expériences qui l'ont conduit à cette méthode ont été suscitées par l'observation de M. *Pelouze*, que l'acide lactique et les sels de cet acide produisent dans la même circonstance du gaz oxyde carbonique; 6 gr. de lactate ferreux, qui renferment 3 3/4 gr. d'acide lactique, produisent 1 litre de gaz oxyde carbonique pur.

M. *Levol* (1) a remarqué que l'oxyde carbonique qui traverse une dissolution de chlorure aurique neutre en précipite l'or à l'état métallique, à froid et à la lumière diffuse.

CHARBON ET GRAPHITE AVEC ACIDE SULFURIQUE. — M. *Marchand* (2) a examiné le gaz qui se dégage quand on traite du charbon par l'acide sulfurique dans la préparation de l'acide sulfureux, et a trouvé que lorsqu'on absorbe le gaz acide sulfureux par de l'hyperoxyde manganique, il reste un mélange d'oxyde carbonique, d'acide carbonique et d'une petite quantité d'hydrogène carboné. Le gaz contient, au commencement de l'opération, des volumes à peu près égaux d'acide carbonique et d'oxyde carbonique; mais le volume de l'oxyde carbonique diminue de plus en plus pendant l'opération, de sorte que vers la fin il n'équivaut plus qu'à 1/6 du volume de l'acide carbonique.

Il a aussi essayé de traiter le graphite par l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire. L'acide ne commence à agir que lorsqu'il entre en ébullition; mais il ne produit point d'oxyde carbonique: au commencement il dégage seulement de l'acide sulfureux; plus tard il vient de l'acide carbonique, et vers la fin, lorsque presque tout l'acide sulfurique a passé à la distillation, il se dégage à peu près 1 p. d'acide carbonique sur 2 p. de gaz acide sulfureux, ou dans le rapport de 10,5 à 23,0. Le graphite ne change pas d'aspect pendant l'opération. Or, comme l'acide sulfurique se convertit en acide sulfureux, tandis que le charbon forme de l'acide carbonique, il est évident qu'il doit dégager 1 p. de gaz acide carbonique sur 2 p. de gaz acide sulfureux, et que puisque l'acide carbonique ne se

(1) Revue scientifique et industrielle de M. Quesneville, XX, 304.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 228.



dégage que vers la fin de l'opération, tout l'oxygène que perd l'acide sulfurique, et qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique, doit rester en combinaison avec le graphite. M. *Marchand* a trouvé effectivement qu'après avoir enlevé l'acide sulfurique avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne troublât plus l'eau de baryte, les écailles de graphite, sans avoir changé d'aspect, avaient la propriété de se ramollir sous l'influence de la chaleur, et de se tuméfier en forme de réseau fin, léger, gris, à éclat métallique, d'un volume plusieurs fois plus considérable que celui des écailles de graphite, et qui se laissait facilement écraser en lamelles entre les doigts. Par la combustion avec du salpêtre et du carbonate sodique, il a produit une masse qui, dissoute dans l'eau et mélangée avec du chlorure barytique, a fourni un précipité de sulfate barytique contenant environ 3 p. 100 de soufre. Mais M. *Marchand* n'a pas étudié la composition de ce graphite d'une manière plus approfondie, parce qu'il n'a pas obtenu des proportions de soufre égales dans les différentes expériences. Il est évident cependant que cette combinaison de carbone, de soufre et d'oxygène a une grande importance théorique, et qu'elle mérite de faire l'objet d'une recherche approfondie. Lorsqu'on la fait bouillir dans une dissolution concentrée de potasse, elle ne cède point d'acide sulfurique à cette dernière, et les écailles se comportent ensuite à l'égard de la chaleur comme avant cette opération. Quand on fond les écailles avec de l'hydrate potassique solide, elles se tuméfient à une certaine température; et la potasse, après avoir été saturée par de l'acide acétique, produit, par l'évaporation, un sel qui se dissout entièrement dans l'alcool, et qui ne renferme par conséquent point de sulfate potassique.

Gaz élayle. — M. *Faraday* (1), à l'occasion de ses expériences sur la condensation des gaz, a communiqué quelques observations nouvelles sur le gaz élayle (gaz oléfiant). Il a trouvé que, lorsqu'on le prépare au moyen de matériaux parfaitement purs, et avec toutes les précautions nécessaires, il renferme cependant d'autres gaz qui ne sont pas du gaz élayle. Après en avoir séparé l'alcool en agitant le gaz avec la moitié de son volume d'eau, et l'acide sulfureux et l'éther par l'agitation avec une bouillie épaisse d'hydrate calcique et d'eau, l'alcool anhydre et l'éther dissolvent le double de leur volume du gaz qui reste, l'essence de térébenthine en dissout 2 1/7 de volume, et l'huile d'olive 1 volume. Mais le gaz qui reste ensuite ne se dissout plus en aussi grande proportion dans une nouvelle portion de ces liquides; et chaque fois qu'on renouvelle le liquide, la portion du gaz qui se dissout diminue, ce qui prouve que ce résidu du gaz se comporte comme un mélange de gaz. La partie qui ne se dissout pas brûle cependant avec une flamme lumineuse. M. *Faraday* n'a pas

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 283.

encore eu l'occasion de déterminer la nature des gaz avec lesquels le gaz élayle est mélangé.

L'éther saturé de gaz élayle se dissout dans l'eau au premier moment, mais il ne tarde pas à dégager le gaz sous forme de petites bulles qui augmentent sous l'influence de la chaleur, de telle façon que la moitié du gaz élayle peut en être chassée à l'état de gaz. La dissolution alcoolique se laisse mélanger avec le double de son volume d'eau sans dégager du gaz; mais quand on chauffe, la moitié du gaz dissous se dégage. Il n'a pas indiqué les réactions que la chaleur produit sur les dissolutions de ce gaz dans la térébenthine et dans l'huile d'olive. M. *Faraday* croit qu'on pourra de cette manière se procurer du gaz élayle pur.

COMBINAISON DE CHLORURE CYANIQUE AVEC DU CHLORIDE OXALIQUE. — M. *Bouis* (1) a remarqué que lorsqu'on expose au soleil un flacon bouché rempli de chlore, et contenant une dissolution de cyanure mercurique, il se sépare de la dissolution un corps jaune oléagineux, qui a une saveur mordicante, une odeur piquante provoquant les larmes, qui est plus pesant que l'eau, insoluble dans l'eau, et qui s'y décompose peu à peu en déposant du chloride oxalique, $\bar{G}\,\bar{G}l^3$. D'après l'analyse qu'il en a faite, ce corps est composé de chlorure cyanique et de chloride oxalique $= 2\,\bar{G}y\,\bar{G}l^2 + \bar{G}\,\bar{G}l^3$. Il a indiqué quelques métamorphoses chimiques de ce corps, mais elles ne sont pas exprimées en termes très clairs dans la notice abrégée qu'il a publiée, de sorte que j'attendrai la publication du mémoire complet pour en parler.

PRODUITS DE LA RÉACTION DU CHLORE SUR LE SULFIDE CARBONIQUE. Je vais compléter maintenant les données de M. *Kolbe* relativement à l'action du chlore sur le sulfide carbonique, dont il a été question dans le Rapport 1843, page 42, et qui viennent d'être complétées (2). Le gaz chlore sec, qu'on fait passer dans du sulfide carbonique, qui s'y évapore, et de là dans un tube de porcelaine, garni de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, se combine avec le sulfide carbonique, et produit un liquide jaune, composé de 1 atome de chloride carbonique, $C\,\bar{G}l^2$, et de 2 atomes de surchlorure sulfureux, $S\,\bar{G}l^2$. Lorsqu'on distille ce liquide sur de l'hydrate potassique, le chlorure de soufre se détruit; ses éléments se portent sur la potasse, et le chloride carbonique passe à la distillation, et possède toutes les propriétés de celui qu'on obtient au moyen du chlorure méthylique et du chlore gazeux. M. *Kolbe* nous a fait connaître ses propriétés : c'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée agréable; sa pesanteur spécifique est de 1,56; il bout à 77°; il se laisse allumer dans la flamme de l'esprit-de-vin, et brûle en dégageant de l'acide chlorhydrique. La densité de sa vapeur est 5,24, d'après l'expé-

(1) Chemical Gazette, n° 69, p. 365.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 145.

rience, et 5,29 d'après le calcul. Il est soluble dans l'alcool, et si l'on mélange cette dissolution avec du sulfhydrate potassique, et qu'on distille le mélange, on obtient un liquide incolore, insoluble dans l'eau, qui est du chlorure carbonique, C Gl.

Le brome et le sulfide carbonique, qu'on fait passer de la même manière à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, ne donnent pas lieu à ces produits : ils traversent le tube sans se combiner.

Quand on expose le sulfide carbonique à l'action du chlore humide, il se décompose d'une autre manière. Dans ce but on introduit dans un flacon de 4 litres de l'hyperoxyde manganique et de l'acide chlorhydrique de manière à le remplir à moitié, on y ajoute 50 grammes de sulfide carbonique, et l'on bouche le flacon avec un bouchon de verre. On place ensuite le flacon à un endroit frais, on l'agite de temps en temps, et l'on soulève de même le bouchon pour éviter une trop forte pression. Cela posé, on expose le flacon à une température de 30°, ou, encore mieux, aux rayons du soleil, jusqu'à ce que le sulfide carbonique soit entièrement transformé. L'opération chemine beaucoup plus rapidement quand on ajoute 100 ou 200 grammes d'acide nitrique à l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on soumet ensuite la masse à la distillation, on obtient d'abord du sulfide carbonique inaltéré ; plus tard vient le nouveau produit, alors on change de récipient. Ce nouveau produit se dépose dans le col de la cornue en cristaux analogues au camphre. On en obtient au moins un poids double de celui du sulfide carbonique employé. Ce corps est le même qui a été décrit et analysé il y a trente-quatre ans par A. Marcet et par moi. 1 atome de sulfide carbonique, 4 équivalents de chlore et 2 atomes d'eau produisent 1 atome de la combinaison cristallisée, 2 équivalents d'acide chlorhydrique, et 1 atome de soufre qui se sépare. Cette nouvelle combinaison renferme 1 atome d'acide sulfureux et 1 atome de chloride carbonique ; elle doit être appelée *sulfite de chloride carbonique*, et peut être considérée comme un acichloride carbonique, $C\,Gl^2 + \ddot{C}$, dans lequel l'acide carbonique est remplacé par de l'acide sulfureux. D'après M. *Kolbe*, ce corps fond à 135°, et bout à 170°. Dans le vide, il sublime à la chaleur de la main, et se dépose en petites tables rhomboïdales qui ont l'éclat du diamant, et qui présentent quelquefois la forme d'un prisme hexagone. La densité de sa vapeur est 7,43 d'après l'expérience, et 7,51 d'après le calcul, dans la supposition que 1 volume d'acide sulfureux et 1 volume de chloride carbonique sont condensés en 1 volume. Lorsqu'on fait passer le gaz de ce corps à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en chlore gazeux et acide sulfureux qui se dégagent, et en chlorure carbonique qui se condense. L'acide sulfurique concentré et en grand excès le décompose en acide sulfureux, acide chlorhydrique, et gaz acichloride carbonique.

SULFITE DE CHLORURE CARBONIQUE. — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans la dissolution alcoolique du corps précédent, ce dernier se décompose ; 1 atome d'acide sulfureux décompose 1 atome d'eau dont l'hydrogène se porte sur 1 équivalent de chlore de la combinaison précédente et forme de l'acide chlorhydrique. Il en résulte dans la liqueur du *sulfite de chlorure carbonique* $C\!\!\!-\!Cl + \ddot{S}$. On ne peut pas séparer ce nouveau corps de la liqueur ni des acides qui l'accompagnent, parce qu'il est très soluble dans l'eau et qu'il ne supporte pas l'évaporation sans se décomposer. Il est acide, mais les bases le décomposent quand on essaie de le saturer. En contact avec du chlore, il absorbe ce gaz et régénère le sulfite de chloride carbonique qui se précipite. Le brôme le précipite aussi, mais le précipité renferme alors un mélange de sulfite de chloride carbonique et de sulfite de bromide carbonique.

On peut également obtenir du sulfite de chlorure carbonique en traitant une dissolution alcoolique de sulfite de chloride carbonique par de l'hydrogène sulfuré ou par du chlorure stanneux. Dans le premier cas, il se forme de l'acide chlorhydrique et un précipité de soufre, et dans le second du chlorure stannique, par la réduction du chloride carbonique en chlorure carbonique.

MELLAN. — Dans les Rapports 1844, p. 51 et 1845, p. 55, j'ai rendu compte de recherches contradictoires sur le mellan. Les analyses du mellanure potassique et du mellanure argentique par M. *Liebig*, citées dans le Rapport précédent, semblaient cependant prouver que le mellan est composé de C^6N^8 et que 1 atome de ce corps se combine avec 1 atome de potassium ou 1 atome d'argent. Malgré cela, cette question a encore fait l'objet de contestations. M. *Laurent* (1), qui est assidu à faire des lois sur les combinaisons organiques, a déclaré : que dans toutes les combinaisons organiques qui renferment du nitrogène, de l'arsenic ou du phosphore, le nombre d'atomes de cet élément, qu'il soit du nitrogène, de l'arsenic ou du phosphore, ajouté au nombre d'atomes d'hydrogène ou de tout autre corps qui peut substituer l'hydrogène, est ou bien 4 ou un multiple de 4 par un nombre entier ; ou en d'autres mots, que la somme de ces atomes est divisible par 4. Aucun fait n'autorise une sembable supposition ; mais lorsque ce rapport n'existe pas, on peut y remédier par la multiplication jusqu'à ce qu'au moyen de plusieurs atomes composés on en obtienne un dont le nombre d'atomes soit divisible par 4.

En partant de ce point de vue, M. *Laurent* a trouvé que les mellanures ne peuvent pas être composés de $R + C^6N^4$, sans contenir en même temps de l'hydrogène et de l'oxygène, et que M. *Liebig* a dû commettre des erreurs dans ses analyses. Ces mellanures sont composés :

(1) L'Institut, n° 612, p. 333.

le mellanure potassique, séché à 180°, de $C^{12}N^8H^2KO^2$
le mellanure argentique, séché à 130°, de $C^{12}N^8H^2AgO^2$
l'acide mellanhydrique, séché à 180°, de $C^{12}N^8H^4O^2$.

Voilà les preuves que M. *Laurent*, de concert avec M. *Gerhardt*, oppose à M. *Liebig*.

Il n'a cité d'autres résultats analytiques que ceux de l'acide mellanhydrique dont je parlerai plus bas. L'on voit immédiatement que pour chaque atome de métal basique il a ajouté 1 atome d'eau et 1 atome d'oxygène, et en outre qu'il admet que le poids atomique du carbone est moitié moins élevé que celui que nous avons adopté. Il n'est pas facile de concevoir comment tout cela s'accorde avec la loi énoncée plus haut; mais cette loi est un songe, par conséquent elle est indifférente.

1 atome d'eau faisant partie des mellanures, et pouvant également en être chassé, ne constitue pas une différence essentielle; mais que M. *Liebig* ait pu commettre une erreur d'un atome d'oxygène, qui s'y trouve ou ne s'y trouve pas, ceci est une question capitale, bien que MM. *Laurent* et *Gerhardt* supposent en outre que l'eau ne peut pas en être chassée sans détruire la combinaison.

D'après les expériences de M. *Liebig*, l'eau est chassée à une température inférieure à 180°. Il a trouvé que 100 p. de mellanure argentique, séché à 140°, contiennent 53,03 p. d'argent; d'après le calcul elles devraient en contenir 53,92. L'analyse par combustion a fourni 1,41 p. 100 d'eau, qui ne peuvent guère être autre chose que de l'eau hygroscopique. Mais si M. *Liebig*, qui a séché ce sel à 140°, a obtenu 53,03 p. 100 d'argent, MM. *Laurent* et *Gerhardt*, qui l'ont séché à 180°, ont dû, d'après leur opinion, obtenir seulement 49,75 p. 100 d'argent, mais en revanche 4,19 p. 100 d'eau. Il y a donc entre ces résultats une différence de plus de 3 p. 100 d'argent, qui est si facile à déterminer. Il ne doit pas être difficile de décider de quel côté une erreur si grande a été commise.

La seule preuve qui ait été appuyée par des nombres est relative à l'acide mellanhydrique, « qui, dans le cas où M. *Liebig* a raison, doit perdre à une température plus élevée 1 équivalent d'hydrogène qu'il contient, d'après M. *Liebig;* mais il perd au-delà de 16 p. 100 d'eau. » Cette preuve est frappante soit par la supposition erronée qui l'a fait naître, soit par le résultat auquel elle conduit. M. *Liebig* a remarqué que l'acide mellanhydrique, tel qu'il le prépare, produit à la distillation sèche en premier lieu du gaz nitrogène, puis de l'acide cyanhydrique, pendant que le résidu devient jaune, et enfin du gaz cyanogène (Rapp. 1845, p. 57). MM. *Laurent* et *Gerhardt* n'obtiennent que de l'eau; mais que devient alors l'atome d'oxygène? le résidu final est-il C^6N^8O? ils ne donnent aucune explication à cet égard.

MÉTAUX. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX. — M. *Faraday* (1) a examiné si les métaux ne peuvent pas acquérir la polarité magnétique lorsqu'on les expose à ces températures basses qu'on peut produire dans le vide, au moyen de l'acide carbonique solide et de l'éther, et il a trouvé qu'ils ne présentent pas trace de magnétisme polaire (Comp. Rapport 1840, p. 44). M. *Faraday* avait indiqué précédemment que le cobalt n'était pas magnétique ; maintenant il a rectifié cette assertion et a déclaré qu'il possède des propriétés magnétiques. Il a trouvé que le nickel perd sa force magnétique à la température de l'huile bouillante ; le cobalt au contraire ne la perd qu'à celle où le cuivre fond. Le fer et l'acier la perdent déjà à la chaleur rouge. La chaleur ne diminue pas peu à peu la force magnétique du cobalt, mais elle disparaît tout d'un coup à une certaine température.

DISSOLUTION DE MÉTAUX AVEC DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE. — M. *Millon* (2) a remarqué que le zinc se dissout beaucoup plus rapidement, et produit dans le même temps beaucoup plus d'hydrogène, lorsqu'on ajoute à l'acide sulfurique un métal moins électro-positif. Un peu de chlorure platinique, mélangé avec l'acide sulfurique, peut donner naissance à un dégagement d'hydrogène 150 fois plus fort que celui que produirait la même surface de zinc dans l'acide pur de la même concentration et dans le même temps. Cette expérience est une modification d'une autre expérience bien connue, qui consiste à entourer le zinc d'un fil de platine pour accélérer la dissolution, car le platine se précipite sur le zinc et forme un élément hydro-électrique de zinc et platine. Le mercure fait une exception, parce qu'il recouvre toute la surface du zinc d'un amalgame qui empêche la dissolution. L'acide chlorhydrique, mélangé avec un peu de chlorure platinique, dissout le plomb et le cuivre avec dégagement d'hydrogène. Avec le plomb, la dissolution s'opère à froid ; le cuivre exige le concours de la chaleur si l'acide est étendu de 3 à 4 parties d'eau ; mais alors le dégagement d'hydrogène est aussi rapide qu'avec le zinc. L'acide nitrique étendu de 3 à 4 parties d'eau, et mélangé avec du chlorure platinique, dissout le cuivre beaucoup plus lentement que sans l'addition du sel de platine ; mais si l'on ajoute un nitrate à base alcaline, en quantité suffisante pour que la base sature le chlore du chlorure platinique, la dissolution redevient très vive.

Ces expériences montrent clairement que l'affinité plus ou moins grande de l'acide pour le métal, et réciproquement, est due à l'état plus électro-positif qui résulte du contact du métal déposé, et que c'est cet état qui détermine l'affinité, mais non inversement l'affinité qui détermine l'état électrique.

(1) Pogg. Ann., LXV, 643.
(2) Pogg. Ann., LXVI, 449.



Précipitation des métaux sous forme de couches solides. — M. *Bœttger* (1) a indiqué différentes méthodes pour recouvrir un métal par un autre.

Il recouvre le cuivre et le laiton d'une pellicule de platine solide, en les plongeant dans une dissolution chaude de chlorure platinico-ammonique dans de l'eau ammoniacalisée, et en les faisant servir d'électrodes négatifs au courant électrique. Si l'on recommence l'opération avec une nouvelle liqueur, on obtient une couche assez épaisse pour qu'on puisse y faire bouillir de l'acide nitrique sans que ce dernier dissolve le cuivre.

On obtient une couche de nickel également solide sur du cuivre et sur du laiton, en employant de la même manière une dissolution de sulfate niccolique pur dans l'ammoniaque.

Pour se procurer une couche solide de fer, on emploie un mélange de chlorure ferroso-ammonique et de sulfate ferroso-ammonique.

Pour recouvrir du fer, de l'acier et de la fonte d'une surface amalgamée, il plonge la pièce de fer bien décapée dans un mélange de 12 p. de mercure, 1 p. de zinc, 2 p. de vitriol vert, 12 p. d'eau, et 1 1/2 p. d'acide chlorhydrique de 1,20 D et fait bouillir. Au bout de peu d'instants, le fer est recouvert d'une pellicule miroitante d'amalgame sur laquelle on peut ensuite faire tenir la dorure.

Hydrates barytique et strontique. — M. *Filhol* (2) a préparé et analysé les hydrates barytique et strontique cristallisés.

L'hydrate barytique, d'après 6 expériences qui s'accordent entre elles, est composé de $\dot{\mathrm{Ba}} + 8\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, et contient 51,36 p. 100 d'eau (la moyenne des expériences est 51,43 p. 100).

L'hydrate strontique, au contraire, est $\dot{\mathrm{Sr}} + 9\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, et contient 60,99 p. 100 d'eau. Ces proportions d'eau ne s'accordent pas avec les résultats d'autres chimistes. M. *Phillips* (Rapp. 1836, p. 95, éd. s.) a trouvé 10 at. d'eau dans chacun de ses hydrates. M. *Denham Smith* (Rapport 1837, p. 98, éd. s.) a trouvé 9 at. d'eau dans les deux, et M. *Arthur* (Rapp. 1836, p. 96, éd. s.), qui a fait cristalliser l'hydrate barytique par un froid artificiel, a obtenu $\dot{\mathrm{Ba}} + 17\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. A une température plus élevée, il a obtenu des cristaux d'une autre forme. Il est très probable que toutes ces différences sont dues à ce que ces hydrates, ainsi que plusieurs sels qui peuvent se combiner avec plusieurs atomes d'eau de cristallisation, cristallisent à des températures différentes avec un nombre différent d'atomes d'eau. J'ai déjà attiré l'attention sur ce sujet dans le Rapport de 1836, et je le fais maintenant une seconde fois pour que cette question

(1) Materialien zu Versuchen für chemische und physikalische Vorlesungen, von Rud. Bœttger. Frankfurt a. M.

(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 271.



soit enfin décidée. S'il existe des proportions d'eau différentes, il faut nécessairement qu'on examine attentivement la forme cristalline pour ne pas analyser des mélanges.

PHOSPHURE CALCIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 87, j'ai rendu compte d'une recherche de M. P. *Thénard* sur la composition du phosphure calcique. Le mémoire complet (1), qui a paru depuis, renferme quelques données dont je n'ai pas encore parlé. Pour le préparer, il se sert d'un creuset conique muni de son couvercle, et qui dans le fond a un trou dans lequel on ajuste et lute le col court d'un matras de terre à creuset. On place le phosphore dans le creuset, on le couvre et on le chauffe de manière que le phosphore fonde et coule dans le matras. Après cela on introduit dans le creuset de la chaux, préparée au moyen de carbonate calcique, éteinte avec de l'eau, à laquelle on a donné la forme de cylindres ou de boules, et qu'on a calcinée fortement pour enlever toute l'eau. On place le creuset dans le fourneau de façon que le matras se trouve en dessous de la grille, puis on entoure le creuset de charbons froids qu'on allume par la partie supérieure. Avant que le phosphore soit assez chaud pour bouillir dans le matras, la chaux est en incandescence, et lorsque le creuset se remplit de vapeur de phosphore, cette dernière est absorbée par la chaux. Pour être sûr que toute la chaux soit saturée de phosphore, il faut employer ce dernier en excès. Quand on veut préparer de plus petites quantités de phosphure calcique, on opère dans un tube de porcelaine, et lorsque la chaux est en incandescence, on fait passer la vapeur de phosphore dans le tube.

Le phosphure calcique qui a été préparé de cette manière, à une température suffisamment élevée, est rouge cinnabre, assez dur pour faire feu au briquet, et a l'aspect d'une masse à moitié fondue. Il ne s'altère pas dans l'air sec et peut être conservé dans un flacon bouché ; mais dans l'air humide, il condense de l'eau et exhale l'odeur de l'hydrogène phosphoré. Il s'allume facilement, brûle, et laisse un résidu de phosphate calcique. Plongé dans l'acide sulfurique, il dégage de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique très concentré ne l'attaque pas, mais une très petite quantité d'eau suffit pour l'oxyder avec production de lumière. Avec l'eau bouillante il dégage de l'hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme pas spontanément ; le gaz s'enflamme spontanément quand il est produit à une température inférieure à 50 ou 60°. L'acide chlorhydrique le dissout et dégage un gaz qui ne s'enflamme pas spontanément.

L'ALUMINIUM ET LE GLUCINIUM NE CONDUISENT PAS L'ÉLECTRICITÉ. — M. *Riess* (2) a examiné le pouvoir conducteur pour l'électricité de l'alu-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 12.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 53.



minium et du glucinium et a trouvé que lorsque ces métaux sont parfaitement secs ils ne conduisent pas l'électricité. Une couche de glucinium de 1/3 de ligne d'épaisseur ne diminuait pas la divergence de l'électroscope. L'aluminium exigeait pour cela une couche de 2 lignes d'épaisseur; mais ils redevenaient conducteurs en absorbant de l'humidité. Le fer réduit par l'hydrogène est un conducteur parfait de l'électricité à l'état sec. Avant de tirer aucune conséquence de ces expériences à l'égard de ces métaux, il est bon de faire observer que, d'après la méthode dont ces métaux ont été préparés, les particules qui les composent peuvent être recouvertes de pellicules minces d'oxyde, qui, lorsqu'elles sont humides, laissent passer l'électricité, mais qui ne la laissent pas passer lorsqu'elles sont sèches. Les expériences sur leur conductibilité ne donneront un résultat exact qu'autant qu'on emploiera ces métaux à l'état fondu, ce qui serait possible pour l'aluminium, d'après les expériences de M. *Woehler*.

SÉLÉNIUM.—M. *Riess* (1) a confirmé la non-conductibilité du sélénium pour l'électricité. Quand on fixe le sélénium sur un objet conducteur et qu'on le frotte avec de la flanelle, il prend l'électricité négative. Cette production d'électricité est la plus forte sur une surface refroidie et récemment fondue. Un fil de sélénium est un isolateur aussi complet qu'un fil de gomme laque.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS. — ACIDE CHROMIQUE. — M. *Bolley* (2) a indiqué la méthode suivante pour préparer l'acide chromique au moyen du bichromate potassique. On dissout 3 p. de bichromate à l'aide de l'ébullition dans 3 p. d'eau, et l'on ajoute peu à peu, et en continuant de chauffer, 2 p. d'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour former du bisulfate potassique avec la potasse qui se trouve dans le sel. Pendant le refroidissement, il se dépose des grains cristallins rouges, qui sont du bisulfate potassique coloré par de l'acide chromique. On remue la masse, l'on fait égoutter le liquide qui contient l'acide chromique en dissolution, puis on lave la masse grenue avec très peu d'eau froide pour enlever l'eau-mère orange. On mélange l'eau de lavage avec le liquide décanté, on évapore un peu, et l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré qui précipite l'acide chromique et laisse le bisulfate potassique en dissolution. Quand l'acide sulfurique ne produit plus de précipité, on recueille l'acide précipité dans un entonnoir, dont on a bouché le tube par du verre pilé, on le laisse égoutter, et ensuite on l'étend sur une brique qui achève d'absorber l'acide sulfurique. M. *Boettger* (3) a modifié cette préparation. Il verse à petit filet continu la dissolution saturée de bichromate dans 1 1/2 vol. d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'agiter

(1) Pogg. Ann., LXIV, 30.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 113.
(3) Materialien zu Vers. für Ch. und Phys. Vorl., p. 67.

pour que l'acide chromique se dissolve en entier en faveur de la chaleur produite. Pendant le refroidissement, qu'on cherche à rendre aussi lent que possible, l'acide chromique cristallise en grandes aiguilles qu'on peut priver plus facilement de l'eau-mère. Cela posé, on redissout l'acide dans l'eau, et on l'abandonne à une évaporation lente, pendant laquelle il se dépose en grands cristaux.

Cette méthode de purification repose sur la faible solubilité de l'acide chromique dans de l'acide sulfurique combiné avec un petit nombre d'atomes d'eau.

Sulfate d'acide chromique. — M. *Bolley* a montré que l'acide sulfurique concentré dissout l'acide chromique cristallisé en proportion considérable, et que, lorsqu'il en est saturé, il devient brun et presque opaque. Il se forme dans cette opération une véritable combinaison chimique d'acide sulfurique et d'acide chromique qui, au contact d'un poids atomique d'eau, se décompose en $H^2\dddot{S}$ et acide chromique qui se précipite. Pour obtenir la combinaison chimique de ces deux acides, on agite $\dot{H}\dddot{S}$ dans un flacon fermé, avec plus d'acide chromique qu'il n'en peut dissoudre. Il arrive un moment où le tout forme une bouillie jaune d'ocre, et avant qu'on ait eu le temps de séparer la combinaison, elle cristallise en grains plus gros qui ont une couleur brune. On ne peut pas la séparer assez complétement de la dissolution d'acide sulfurique pour obtenir des résultats analytiques exacts; mais comme la combinaison doit être composée de 1 atome d'acide chromique combiné avec 1, 2 ou 3 atomes d'acide sulfurique, il n'est pas difficile de s'assurer avec lequel de ces trois nombres d'atomes on a affaire. Les résultats qu'il a obtenus se rapprochent tellement de $\dddot{Cr}\,\dddot{S} + \dot{H}$, qu'il ne reste plus aucun doute sur sa composition. Cette composition est exactement la même que celle de la combinaison d'acide sulfurique et d'acide chromique signalée par M. *Gay-Lussac*, mais qui ne se produit pas par la méthode qu'il avait indiquée. Il n'y a donc aucun doute que M. *Gay-Lussac* a examiné cette combinaison, mais la décomposition qu'elle éprouve, même par de très minimes quantités d'eau, lui a échappé. Les expériences de M. *Bolley* prouvent que l'acide sulfurique concentré précipite l'acide chromique d'une dissolution aqueuse concentrée, et que l'eau la précipite de sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré, ainsi que M. *Fritzsche* et d'autres chimistes l'avaient signalé avant lui.

Préparation de l'oxyde chromique. — M. *Barian* (1) a indiqué une méthode très simple et peu dispendieuse pour préparer l'oxyde chromique au moyen du bichromate potassique, pour la peinture sur verre et sur porcelaine. Elle consiste à mélanger intimement 4 p. de sel avec 1 p. d'ami-

(1) Revue scientif. et industr., xz, 425.

don, à calciner le mélange fortement dans un creuset, à enlever le carbonate potassique par des lavages et à calciner une seconde fois l'oxyde. Si le sel qu'on emploie est exempt de sulfate potassique, l'oxyde qu'on obtient est d'une couleur très pure. Le bichromate potassique souillé par du sulfate doit être préalablement purifié par des cristallisations. Pour s'assurer de l'absence de l'acide sulfurique, on mélange 1 p. de bichromate avec 3 p. d'acide tartrique et de l'eau, on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on mélange la dissolution avec du chlorure barytique.

Lorsqu'on emploie du vert de chrome sur un émail qui contient beaucoup de plomb, il coule facilement sur les bords. Pour prévenir cet inconvénient, il faut mélanger l'oxyde avec de l'alumine précipitée d'une dissolution d'alun. Avant d'employer ce mélange à la peinture, on le broie avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit parfaitement homogène et sec.

Poids atomique de l'urane.—M. *Rammelsberg* (1) a fait de nouvelles expériences sur le poids atomique de l'urane, et a obtenu des résultats aussi variables que ceux qu'il avait obtenus précédemment par un autre procédé (Rapp. 1844, p. 76); la conséquence qu'il en a tirée est que le poids atomique qui a été calculé d'après les expériences de M. *Ebelmen* et de M. *Wertheim* est celui qui se rapproche le plus de la vérité.

Purification de l'oxyde uranique. — M. *Wœhler* (2) a trouvé que la meilleure manière d'obtenir de l'oxyde uranique exempt de zinc, de nickel et de cobalt, consiste à traiter la dissolution par du carbonate ammonique, à séparer tout ce qui n'est pas soluble dans ce véhicule, et à traiter la dissolution, dans le carbonate ammonique, par du sulfhydrate ammonique, qui précipite ces métaux, tandis que l'urane reste dans la dissolution.

Métaux électro-positifs. — Platine. — M. *Dœbereiner* (3) a observé que l'éponge de platine décompose l'acide formique, combiné avec 1 à 3 atomes d'eau, avec une telle violence qu'il entre en incandescence quand on l'humecte avec cet acide. L'éponge de platine n'agit pas sur l'alcool ni sur l'esprit de bois; mais si l'on mélange ces liquides avec un peu d'hydrate potassique, il les convertit en acide acétique et acide formique. Quelquefois la réaction est assez vive pour qu'il entre en incandescence; mais il ne reste en incandescence que jusqu'à ce que l'alcali soit saturé par les acides nouvellement formés. Cette expérience est une preuve frappante de la nature électrique de la force catalytique, qui résulte ici de l'état électrique du platine qui est rehaussé par la présence de la potasse.

(1) Pogg. Ann., LVI, 91.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 127.
(3) Pogg. Ann., LXIV, 94.

NOUVELLE BASE DE PLATINE. — M. *Claus* m'a communiqué qu'il croit avoir découvert une nouvelle base de platine, formée de 1 atome d'oxyde platinique et de 2 équivalents d'ammoniaque $= \ddot{P}t + 2 \text{N} H^3$, qui produit avec les acides 2 atomes de sel ammonique copulés avec 1 atome d'oxyde platinique. Les recherches ne sont pas encore terminées, mais il a déjà analysé plusieurs sels. La principale difficulté qu'il a rencontrée a été de séparer les dernières traces de chlore, et il n'a pas réussi complétement. On obtient la base en versant goutte à goutte du chlorure platinique dans de l'ammoniaque caustique bouillante. Il se forme pendant l'ébullition un précipité brun, dont la composition est très compliquée, et une dissolution presque incolore. Cette dernière produit avec les acides des sels incolores qui, sur 1 atome d'oxyde platinique, contiennent 2 atomes de sel ammonique. L'acide carbonique en précipite un sel basique qui renferme un atome d'acide carbonique, mais qui se dépose avec deux atomes d'acide carbonique d'une dissolution dans de l'eau saturée d'acide carbonique (cette réaction ressemble beaucoup à celle du sel de M. Reiset). Lorsqu'on fait bouillir ce sel dans l'eau régale, il ne se convertit pas en chlorure platinico-ammonique, bien que l'acide carbonique en soit chassé. Le sulfate contient 2 atomes d'acide sulfurique, tandis que celui de M. *Reiset* n'en contient qu'un. Cette nouvelle base chasse l'ammoniaque du chlorure ammonique. La potasse, même avec le concours de l'ébullition, ne chasse pas l'ammonique de ses sels. (La différence que présente cette base avec celles qu'on connaissait auparavant, est que la copule dans les anciennes est une combinaison d'amidogène avec le chlorure platineux ou avec l'oxyde platineux, tandis que dans celle qui nous occupe la copule est simplement de l'oxyde platinique).

ACIDE OSMIQUE. — M. *Svanberg* (1) a déterminé le point de fusion de l'acide osmique. Il devient liquide à 40°, mais il reste liquide pendant le refroidissement jusqu'à 39°33, qui est par conséquent le véritable point de fusion. Il se contracte fortement par la solidification.

RUTHÉNIUM. — M. *Claus* (2) a trouvé que les pépites de platine proprement dites ne renferment pas de ruthénium, mais que ce métal se trouve dans l'osmiure iridique dans la proportion de 5 à 6 p. 100. Toutefois, les osmiures iridiques des différentes localités n'en renferment pas la même quantité. Celui de Tagilsk n'en contient que 1/2 p. 100, et celui de Barbacoas 1 1/2 p. 100 environ. Tous les osmiures iridiques que M. *Claus* a examinés, tant de Sibérie que d'Amérique, renfermaient en outre 8 à 10 p. 100 de platine, 1 à 2 p. 100 de rhodium, et des traces de fer, de cuivre et de palladium.

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhand., III, 36.
(2) Correspondance privée.



La méthode la plus simple pour extraire le ruthénium est la suivante : Après avoir pilé l'osmiure iridique dans un mortier de fonte et avoir extrait avec de l'acide chlorhydrique le fer qui s'y était attaché, on le mélange avec du sel marin et on le chauffe dans un courant de chlore. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on y verse très peu d'ammoniaque (quelques gouttes seulement, si l'on opère sur de petites quantités), et l'on chauffe la dissolution. Il se forme alors un précipité noir volumineux et gélatineux, qui est un mélange d'oxyde osmique et d'oxyde ruthénique. Après l'avoir bien lavé, on le fait bouillir dans une cornue avec de l'eau régale jusqu'à ce qu'une nouvelle portion d'eau régale ne produise plus d'acide osmique. On évapore à siccité le résidu qui reste dans la cornue, on le mélange avec de la potasse et du salpêtre, et on le chauffe au rouge pendant une demi-heure dans un creuset d'argent. On reprend ensuite la masse par l'eau froide, en évitant tout échauffement de la dissolution, et l'on verse cette dernière dans un flacon qu'on bouche et qu'on met au repos pendant quelques heures pour que le liquide se clarifie. La liqueur claire est jaune-orange. Le dépôt est formé principalement d'oxyde ruthénique souillé par un peu d'oxyde iridique. Au lieu de filtrer la dissolution, il faut la décanter ou la soutirer au moyen d'un siphon ; elle contient, outre le salpêtre et la potasse libre, du ruthénate potassique. Lorsqu'on sature la potasse par de l'acide nitrique, elle dégage de l'oxygène, et l'on obtient un précipité d'oxyde ruthénique, $\ddot{\mathrm{R}}\mathrm{u}$, sous forme d'une poudre d'un noir velouté, qui est en général de l'oxyde pur, mais qui renferme quelquefois un peu d'acide nitrique combiné ; si l'on ajoute un trop grand excès d'acide nitrique, il s'en dissout une petite quantité qui rend la liqueur jaune. Quelques gouttes d'ammoniaque, avec le concours d'une douce chaleur, précipitent l'oxyde dissous, et la liqueur redevient incolore.

L'hydrogène réduit l'oxyde ruthénique chauffé au rouge. Le ruthénium ressemble le plus à l'iridium ; il est, comme lui, cassant, très difficile à fondre et presque aussi insoluble dans l'eau régale. Son poids atomique est très rapproché de celui de l'iridium. Mais il a une affinité beaucoup plus grande pour l'oxygène. L'oxyde ruthénique seul ne se réduit pas par la chaleur, ni même à la chaleur rouge-blanc, et le métal absorbe l'oxygène de l'air lorsqu'on l'y chauffe au rouge. Le premier produit est une combinaison d'oxyde ruthéneux et de sesqui-oxyde, $= \dot{\mathrm{R}}\mathrm{u} + \dddot{\bar{\mathrm{R}}}\mathrm{u}$, qui passe peu à peu entièrement à l'état de $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\mathrm{u}$.

Nous avons vu comment se produit l'oxyde ruthénique, $\ddot{\mathrm{R}}\mathrm{u}$, que celui-ci donne naissance à l'acide ruthénique lorsqu'on le calcine avec un mélange de salpêtre et de potasse, et que l'acide ruthénique à l'état isolé perd de son oxygène et repasse à l'état de $\ddot{\mathrm{R}}\mathrm{u}$. L'acide ruthénique a été

analysé en combinaison avec la potasse, d'après la méthode indiquée par M. *H. Rose* pour l'analyse de l'acide ferrique, et a été trouvé composé de $\dddot{Ru}$.

L'oxyde ruthéneux n'a pas pu être analysé, mais on peut en déduire la composition de celle des autres combinaisons. Lorsqu'on le précipite, à l'état d'hydrate, au moyen de la potasse caustique, il s'oxyde aux dépens de l'air, à peu près comme l'oxyde ferreux, et passe à l'état de $\dddot{\overline{Ru}}$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution du sesquichlorure, ce dernier se décompose, et il se précipite un mélange de soufre et de chlorure ruthéneux. On n'a pas réussi non plus à combiner le soufre directement par voie sèche avec le ruthénium (Comp. Rapp. 1845. p. 118).

M. *Claus* a préparé les combinaisons chlorées suivantes : le *chlorure ruthéneux*, $Ru\overline{Gl}$, en chauffant du ruthénium dans un courant de chlore ; c'est un corps cristallin d'un bleu noirâtre qui est insoluble dans l'eau et dans les acides ; et le *sesquichlorure*, $\overline{Ru}\overline{Gl}^3$, dont il a été question dans le Rapport précédent. Il a aussi préparé les chlorures doubles avec le potassium, le sodium, l'ammonium et le barium. Les sels doubles, avec le sodium et le barium, sont déliquescents ; celui du sodium est soluble dans l'alcool.

M. *Claus* croit que le sel rouge d'iridium, que j'ai décrit et analysé (*K. Vet. Akad. Handl.*, 1828, p. 66-68), $= 3K\overline{Gl} + Ir\overline{Gl}^3$, est réellement un sel de ruthénium, parce qu'il a obtenu ce sel avec de l'iridium qui contenait du ruthénium, et qu'il n'a jamais pu le préparer avec de l'iridium ou du ruthénium purs. Il a trouvé dans ce sel du ruthénium, mais en outre de l'osmium et de l'iridium. L'analyse à l'aide de laquelle j'ai déterminé le chlore combiné au métal, dans ce sel, correspond à la formule $Ir\overline{Gl}^3$. Cette formule peut être changée, avec une petite différence de poids, contre $\overline{Ru}\overline{Gl}^3$; d'où il résulterait que le sel serait $3K\overline{Gl} + \overline{Ru}\overline{Gl}^3$, tandis que le sel ruthénique double, d'après M. *Claus*, est $2K\overline{Gl} + \overline{Ru}\overline{Gl}^3$.

IRIDIUM AVEC LA POTASSE ET LE SALPÊTRE. — M. *Claus* a observé en outre que lorsqu'on soumet pendant une heure à une très forte chaleur, dans un creuset d'argent, un mélange d'iridium de potasse et de salpêtre, on obtient une masse vert-grisâtre, qui se dissout en partie dans l'eau en lui communiquant une couleur bleue, et qui laisse une poudre cristalline, noire, qui ne se dissout pas dans l'eau, mais qui y perd l'aspect cristallin. Cette poudre n'a ni saveur, ni réaction alcaline ; elle est composée de $\dot{K}\,\dddot{Ir}^2 + 2\dot{\overline{H}}$. La dissolution bleue renferme, à ce qu'il paraît, $\dot{K}\,\dddot{Ir}$, dissous dans un excès de potasse.

COUPELLATION DE L'ARGENT. — M. *Levol* (1) a communiqué des observations très intéressantes sur la coupellation de l'argent.

Il a montré que la combinaison fondue des oxydes plombique et cuivrique qui pénètre dans la coupelle renferme la majeure partie du cuivre sous forme d'oxyde cuivreux, et qu'elle n'acquiert la couleur verte que plus tard, par l'oxydation à l'air. L'éclair de l'argent, qui résulte de l'élévation de la température au moment de la solidification, est un phénomène que présentent d'autres corps qui ont une tendance très prononcée à cristalliser, tels que le phosphure ferrique (qui, dans les essais au chalumeau, présente sous le flux un éclair très brillant), le titanate potassique, le phosphate plombique basique, etc., etc. M. *Levol* attribue l'éclair de l'argent, peut-être à tort, à l'élévation de température qui résulte de la suroxydation de l'oxyde cuivreux contenu dans le flux, sous le bouton d'argent, aux dépens de l'oxygène que l'argent dégage au moment de la solidification, et qui donne naissance à un anneau solide à la place d'où l'on a enlevé le bouton d'argent. Il attribue le jaillissement de l'argent à l'oxygène, qui, après la solidification de la surface, se dégage avec violence, rompt la surface et entraîne de l'argent avec lui, ce qui est en effet incontestable. Il prétend que l'argent qui repose sur une coupelle peu imprégnée d'oxyde plombique cuprifère jaillit plus fort, parce que l'oxyde cuivreux contenu dans le flux diminue la proportion d'oxygène renfermée dans l'argent fondu, et de plus, que l'argent, qui contient moins de la moitié de son poids d'or, jaillit aussi, et que le métal projeté contient moins d'or que celui qui se solidifie le premier, ce qui est une conséquence évidente de ce que l'or fond moins facilement que l'argent, et par conséquent qu'il se solidifie le premier.

ÉTAMAGE DE GLACES PAR L'ARGENT. — Le procédé d'argenter des miroirs par une réduction chimique, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 106, a été répété avec succès et très recommandé, vu les beaux résultats qu'il donne, et qui surpassent de beaucoup l'étamage ordinaire.

M. *Muerer* (2) a indiqué la méthode suivante : On dissout 5 grains de nitrate argentique dans un peu d'ammoniaque, que l'on mélange ensuite avec une dissolution d'une goutte d'essence de cassia et de deux gouttes d'essence de girofle dans 1 ou 1 1/2 drachmes d'alcool très concentré. Ce mélange se trouble très vite et dépose un précipité qu'on sépare par le filtre ; cela fait, on répand immédiatement la liqueur sur une lame de verre bien propre et munie d'un encadrement pour empêcher que la liqueur ne s'écoule. Après quelques heures, le verre est recouvert d'une

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 55.
(2) Archiv der Pharm., XLI, 36.



pellicule métallique miroitante qui adhère fortement au verre. Les proportions indiquées suffisent pour une surface de 16 pouces carrés.

Ce procédé diffère du précédent en ce qu'on ajoute l'essence de girofle à la dissolution un moment avant de s'en servir, et qu'on sépare par le filtre le précipité qu'elle fait naître. Il est possible qu'on évite, de cette manière, les taches brunes dont on s'était plaint.

M. *Tourasse* (1) a présenté à l'Académie des sciences de Paris des miroirs qui avaient été préparés d'après la méthode de M. *Drayton*, avec la seule différence qu'on avait ajouté l'essence de girofle à la dissolution, dans l'instant même où on la versait sur le verre. Il a fait observer que la couche d'argent miroitante est solide au bout de deux heures. La surface miroitante est plus complète sous tous les rapports; elle ne présente pas une seule des petites solutions de continuité ou de fentes, dont elle n'est jamais exempte par l'étamage ordinaire. On recouvre ensuite la pellicule d'argent d'une couche de vernis. Ce procédé, à ce que l'on prétend, supplantera peu à peu l'ancien étamage d'amalgame d'étain, par la grande perfection de la surface miroitante, la modicité des prix, et parce qu'il n'a aucune action fâcheuse sur la santé des ouvriers.

M. *Stenhouse* (2) a fait quelques expériences sur la force réductive de quelques corps sur le nitrate argentique dans des circonstances analogues. Il a trouvé que l'huile pesante des huiles volatiles de myrtus pimenta donne un miroir aussi beau que l'essence de girofle, tandis que l'huile légère est sans action. Plusieurs autres matières produisent le même effet avec le concours de la chaleur : telles sont le sucre de canne, le sucre de raisin, l'amidon, etc., etc. L'on trouvera peut-être plus tard des matières réductives moins coûteuses que ces essences, et qu'on pourra employer sans le secours de la chaleur.

OXYDE ARGENTIQUE. — M. *Hunt* (3) a fait un grand nombre d'expériences sur l'influence des rayons solaires sur l'oxyde argentique, le chlorure argentique et le nitrate argentique. Ces expériences n'ont pas été exécutées de manière à pouvoir donner des résultats bien décisifs; mais elles tendent à faire croire que l'oxyde, sous une certaine intensité de lumière solaire, se convertit en oxyde argenteux, et qu'une lumière plus intense le réduit à l'état métallique qui n'est plus attaqué par l'ammoniaque. Le corps qui résulte de l'action de la lumière sur l'oxyde argentique est vert-olive, conduit l'électricité, et a la propriété de s'oxyder à l'ombre, et de se convertir en oxyde argenteux qui ne conduit pas l'électricité et qui se dissout dans l'ammoniaque.

(1) Pogg. Ann., LXVI, 454.
(2) Phil. Mag., XXVI, 293.
(3) Phil. Mag., XXVII, 226.

Le chlorure argentique, en se noircissant, passe à l'état de chlorure argenteux ; mais cette modification s'opère aussi dans une atmosphère de chlore sous l'influence du soleil. Les conséquences que M. *Hunt* a tirées de ces expériences sont à la vérité très probables ; mais on ne peut pas encore les admettre comme bien prouvées. Ce sujet mérite d'être éclairci par des expériences décisives, ce qui sans contredit est très facile.

HYPEROXYDE ARGENTIQUE. — Nous avons vu dans ce qui précède, page 33, que l'azone ou Ox possède la propriété d'oxyder l'argent très divisé, et de le convertir en hyperoxyde argentique. Cet hyperoxyde mérite aussi de faire l'objet d'une recherche plus approfondie.

POIDS ATOMIQUE DU MERCURE. — M. *Regnault* (1) a déterminé la pesanteur spécifique du mercure en pesant successivement de l'eau et du mercure dans un petit ballon, dont le col avait un diamètre d'un millimètre, et portait un trait pour indiquer jusqu'où on devait le remplir. En comparant ainsi le poids du mercure à 0° avec le poids de l'eau à + 4°, il a obtenu dans trois expériences 13,59599, 13,59578, 13,59602.

ÉVAPORATION DU MERCURE A L'AIR. — M. *John Davy* (2) a communiqué la preuve suivante de l'évaporation du mercure à l'air. Il avait placé dans une armoire une petite cuve à mercure, contenant environ 20 livres de mercure, et sur une tablette supérieure, à 2 pieds de distance, un flacon d'iode dont le bouchon de verre fermait mal. La température de cette armoire était toujours restée inférieure à 13°. Lorsqu'au bout de deux mois on en a retiré le flacon d'iode, la partie supérieure de l'ouverture, tout autour du bouchon, était tapissée de petits cristaux rouge-cinabre d'iodure mercurique. M. *Davy* attire l'attention à cette occasion sur le danger qu'il y aurait pour la santé, dans les laboratoires où le mercure offre souvent à l'air une grande surface, à ne pas renouveler l'air continuellement. Cette circonstance rappelle un fait qui s'est passé, il y a quarante ans environ, à bord d'un vaisseau espagnol qui, entre autres marchandises, portait du mercure dans des sacs de cuir : un de ces sacs se rompit pendant le trajet, le mercure se répandit dans le bâtiment, et tout l'équipage fut atteint d'une forte salivation à l'arrivée au lieu de destination.

OXYDE MERCURIQUE AMMONIACAL. — M. *Millon* (3) a examiné la réaction de l'ammoniaque sur l'oxyde mercurique. L'oxyde préparé par voie humide, que l'on arrose avec de l'ammoniaque caustique, se combine facilement avec elle et produit un corps jaune foncé. L'oxyde préparé par voie sèche se combine plus difficilement avec l'ammoniaque, et exige pour cela deux à trois jours. Cette combinaison n'est point blanche ainsi qu'on l'avait indiqué ; on n'obtient une combinaison blanche que lorsque l'am-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 236.

(2) Edinburgh new Phil. Journal, XIX, 49.

(3) Chemical Gazette, n° 74, p. 469.

moniaque contient de l'acide carbonique, qui se combine ensuite avec l'oxyde mercurique ammoniacal nouvellement formé.

L'oxyde mercurique ammoniacal jaune foncé est composé de $NH^3 + 4\dot{Hg} + 2\dot{H}$. Quand on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique, il perd les 2 atomes d'eau et devient anhydre. Entre 100° et 130° il perd encore 1 atome d'eau, et se convertit en une combinaison qui renferme 3 atomes d'oxyde mercurique combinés avec 1 atome d'amidure mercurique $= NH^2 Hg + 3 \dot{Hg}$. M. *Millon* admet que la combinaison primitive est composée comme l'indique cette formule, et contient en outre 3 atomes d'eau.

Lorsqu'on traite cette combinaison par l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, de quelque concentration qu'ils soient, elle se combine avec eux, et donne naissance à un sel qui, sur 4 atomes d'oxyde mercurique, renferme 1 atome d'acide $= \dot{Hg}\dddot{S} + NH^3 \dot{Hg}^3$. L'oxyde mercurique ammoniacal, qui contient de l'eau, absorbe l'acide carbonique de l'air, et se convertit en $\dot{Hg}\ddot{C} + NH^3 \dot{Hg}^3$. Ceci prouve que les sels basiques que produisent les sels mercuriques par l'addition d'ammoniaque sont exactement les mêmes que ceux qu'on obtient directement en combinant l'oxyde mercurique ammoniacal avec l'acide.

M. *Millon* envisage cette combinaison comme une base particulière dont il compare l'affinité pour les acides à celle de la chaux ou de la baryte. Les données qu'il a fait connaître jusqu'à présent sont très brèves, de sorte que j'aurai probablement l'occasion de rendre compte de ces recherches plus tard, après la publication du mémoire complet.

ACIDE CUIVRIQUE. — M. *Crum* (1) a essayé de déterminer la composition de l'acide cuivrique. Il se procurait du cuivrate calcique, en convertissant un poids donné d'oxyde cuivrique en nitrate cuivrique, versant cette dissolution peu à peu dans une dissolution d'hypochlorite calcique sursaturée d'hydrate calcique, filtrant et refroidissant au-dessous de 0°. Il obtenait de cette manière une combinaison vert-bleuâtre qui, par l'élévation progressive de la température, changeait de couleur et devenait d'un pourpre noirâtre. Après l'avoir séparée de la liqueur, il l'a lavée avec de l'eau refroidie. On ne peut pas sécher cette combinaison sans qu'elle se décompose ; elle perd de l'oxygène, même dans le vide, et se dissout dans les acides avec dégagement d'oxygène. Connaissant d'avance le poids du cuivre, l'analyse en était facile. On l'a décomposée au moyen d'un peu d'acide sulfurique étendu, dans une éprouvette renversée sur le mercure, et l'on a mesuré le volume du gaz oxygène. Six expériences ont donné en moyenne sur 20 grains d'oxyde cuivrique 1,828 grains d'oxy-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 213.

gène, ce qui correspond à la formule 2 Cu + 3 O, ou bien $\dddot{Cu}$, d'après laquelle l'expérience aurait dû donner 1,98 grains d'oxygène.

MÉTAL A MIROIR COMPOSÉ DE CUIVRE, D'ANTIMOINE ET DE PLOMB. — M. *Elsner* (1) a eu l'occasion d'analyser un excellent miroir de métal, fabriqué par les Chinois, qui ne renfermait point d'arsenic, et qui n'avait pas l'inconvénient de se colorer à l'air, comme cela arrive souvent aux miroirs qui contiennent de l'arsenic. Il était composé de :

Cuivre.	80,836
Plomb.	9,071
Antimoine	8,430
	98,337

Il est probable que les proportions des métaux qu'emploie l'ouvrier sont : 8 parties de cuivre, 1 partie de plomb, et 1 partie d'antimoine.

OXYDE PLOMBIQUE. — M. *Leblanc* (2) a montré que l'oxyde plombique fondu partage avec l'argent fondu la propriété de dissoudre du gaz oxygène, qu'il abandonne de nouveau à la solidification, sans se suroxyder. Il a recueilli 50 centimètres cubes de gaz par kilogramme d'oxyde plombique fondu. Ce gaz contenait 82 à 90 p. 100 de gaz oxygène. Dans des expériences de ce genre, on ne peut pas déterminer avec certitude si le gaz nitrogène restant est dû à de l'air atmosphérique qui s'y est introduit; mais il est plus vraisemblable que le nitrogène a aussi été absorbé par l'oxyde plombique, et qu'il est beaucoup moins soluble que l'oxygène dans l'oxyde fondu.

Dans la fabrication de la litharge, qui a plus d'écoulement dans le commerce que le massicot, on fait couler l'oxyde fondu dans des vases de fonte coniques, d'une capacité de 36 litres, où il se refroidit lentement et devient jaune; mais il arrive un moment où la masse se brise et augmente de volume en rejetant des écailles rouges. Pendant que cela s'opère, le gaz qui y était contenu se dégage, et il arrive quelquefois que la masse projette des parties encore fondues. On sépare la litharge écailleuse pour la livrer au commerce, et l'on réduit le massicot à l'état de plomb métallique.

Des expériences par voie humide ont montré, il y a longtemps, que la couleur rouge de la litharge n'est pas due à un mélange de minium ou à un degré d'oxydation supérieur, mais qu'elle constitue une modification isomérique particulière. Des expériences de M. *Leblanc* ont également prouvé que c'est la seule différence qui existe entre le massicot et la li-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIV, 343.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 181.

tharge, qui ne perd pas de son poids par la calcination et qui ne produit pas trace d'hyperoxyde brun, quand on la dissout dans de l'acide nitrique exempt d'acide nitreux.

On sait, d'après les expériences de M. *Yorke* et de M. *Bonsdorff*, que l'oxyde plombique est soluble en très petite quantité dans de l'eau qui ne contient point d'autres matières dissoutes. M. *Phillips* (1) a cherché à montrer que l'oxyde plombique ne s'y dissout pas, mais qu'il s'y trouve en suspension à l'état de particules invisibles qu'on peut séparer par le filtre. M. *Yorke* (2) a examiné ce sujet de nouveau, et a trouvé que l'observation de M. *Phillips* était exacte en ce sens que la dissolution perd par la filtration l'oxyde plombique qu'elle contient; mais il a prouvé, en outre, que cette séparation de l'oxyde plombique n'est pas due à la filtration, mais à la même force de combinaison qui est en activité lorsqu'on mordance le fil ou le coton pour la teinture; car si l'on continue plusieurs fois de suite la filtration à travers le même papier, ce dernier cesse enfin de fixer l'oxyde plombique, et la liqueur qui passe est plombifère. Le papier à filtre produit le même effet sur une dissolution d'oxyde plombique dans de l'eau de chaux.

OXYDE STANNEUX ROUGE. — M. *Roth* (3) a indiqué le procédé suivant pour préparer de l'oxyde stanneux dans la modification rouge. On se procure d'abord l'hydrate stanneux blanc; on le lave bien; on bouche le tube de l'entonnoir, et l'on remplit le filtre jusqu'au bord avec une dissolution d'oxyde stanneux dans l'acide acétique, contenant un petit excès d'acide de 1,06 D; puis l'on couvre l'entonnoir avec une plaque de verre, et on l'abandonne à lui-même à une température de 56°. L'oxyde stanneux passe peu à peu à l'état de la modification rouge, et se convertit en grains cristallins pesants, qu'on peut séparer facilement par la lévigation de l'hydrate blanc non altéré, qui est plus léger. Ces grains sont durs et se réduisent par la trituration en poudre brune. Quand on les chauffe, ils brûlent et se convertissent en oxyde stannique. Ils noircissent rapidement au soleil, et se comportent, du reste, avec les autres réactifs comme l'oxyde stanneux pur.

OXYSULFURE ZINCIQUE. — M. *Rammelsberg* (4) a examiné l'oxysulfure zincique, découvert par M. *Arfvedson*, qui se forme lorsqu'on chauffe du sulfate zincique anhydre dans un courant de gaz hydrogène. Il l'a trouvé composé de $\acute{Z}n + \dot{Z}n$, c'est-à-dire d'un atome de chaque élément. En revanche, il n'a pas rencontré de combinaison de sulfure zincique et d'oxyde

(1) Chem. Gazette, n° 53, p. 7.
(2) Phil. Mag., XXVIII, 17.
(3) Jahrb. für Pharm., X, 381.
(4) Pogg. Ann., LXIV, 185.

zincique parmi les produits de hauts-fourneaux qu'il a examinés, et il est porté à croire à cause de cela que l'analyse qu'a faite M. *Kersten* d'une combinaison de ce genre (Rapp., 1830, p. 115, éd. 5) était fautive, surtout parce qu'il ajoutait qu'il avait analysé cette combinaison au moyen de l'hydrogène, tandis qu'il est reconnu que l'hydrogène ne réduit pas le sulfure zincique. M. *Kersten* (1) a répondu à cela qu'il n'avait point dit avoir réduit le sulfure zincique par le gaz hydrogène, mais que le soufre avait été déterminé en oxydant la combinaison par la calcination avec un mélange de salpêtre et de carbonate sodique et l'oxygène par le poids de l'eau obtenue en chauffant la masse dans un courant d'hydrogène; que, du reste, la même combinaison, $\dot{Z}n + 4\acute{Z}n$, avait été découverte à l'état natif, quelques années après, par M. *Fournet*, qui l'a analysée et l'a appelée voltzine (Rapp., 1834, p. 177).

Alliage de zinc cristallisé. — M. *Warren de la Rue* (2) a analysé la combinaison cristallisée qui reste après la dissolution des lames de zinc dans une pile hydro-électrique. Il a trouvé après la cristallisation à l'état fondu qu'elle forme des prismes rhomboïdaux droits microscopiques qui contiennent 90,0 p. c. de zinc, 6,0 de plomb, 1,44 de cuivre et 2,56 de fer, ce qui correspond d'une manière approchée aux poids atomiques suivants : 240 Zn, 5 Pb, 4 Cu et 8 Fe.

Ce mélange de combinaisons cristallisées semble donc appartenir à la même classe d'alliages cristallisés sursaturés à laquelle appartient l'amalgame cristallisé de potassium, de sodium, etc.

Fer réduit par l'hydrogène. — L'on a commencé à employer en France (3), assez généralement, comme remède intérieur, le fer à l'état de division mécanique, dans lequel on l'obtient en réduisant l'oxyde ferrique porphyrisé par l'hydrogène. Dans ce but il ne faut pas opérer la réduction à une température assez basse pour que le fer réduit prenne feu à l'air, ni à une température assez élevée pour qu'il s'agglomère. M. *Soubeiran* (4) a décrit cette opération pour la préparation en grand de ce remède, c'est-à-dire de 400 grammes à la fois. Quant aux détails, je dois renvoyer à l'original.

Analyses de gueuse et de fer affiné. — M. L. *Svanberg* (5) a analysé quelques échantillons de gueuse et de fer forgé de l'Amérique du Nord, dont je retracerai ici les résultats :

(1) Pogg. Ann., LXIV, 494.
(2) Phil. Mag., XXVII, 270.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 191.
(4) Ibid., p. 197.
(5) Anteckningar, etc., etc. Observations sur la fabrication du fer dans les États-Unis de l'Amérique septentrionale, par E.-G. Danielson. Stockholm. Norstedt et fils, 1845, p. 92.

GUEUSE OUVRÉE AVEC LE MINERAI DE

	Juniata.	Longmine, Orange, County, New-York.	Salisbury, Connecticut.	Montagne de fer, Missouri.	Au haut-fourneau d'anthracite de Columbia, Donville.
Charbon .	2,8913	2,3909	3,0529	5,3617	6,4797
Silicium .	0,8293	1,9042	1,3442	1,0948	1,9607
Phosphore.	0,1592	0,0272	0,1224	0,1806	1,4591
Soufre . .	0,0052	0,0044	0,0028	0,0170	0,0023
Cuivre . .	trace	—	0,0101	0,0235	—
Fer . . .	96,1150	95,6 33	95,4676	93,3224	90,0985

Une gueuse ouvrée dans le haut-fourneau de la compagnie Lehigh Iron contenait :

Carbone.	4,4064
Silicium	1,0350
Soufre	0,0500
Calcium	0,0163
Aluminium	0,0406
Cuivre	0,0152
Phosphore.	0,0017
Fer	94,3948

FER FORGÉ DU MINERAI DE

	Juniata.	Longmine.	Salisbury.	Missouri.	Fer à clous d'Amér.
Acide silicique. . .	0,3765	0,5323	0,0876	0,2870	0,3006
Phosphore	0,0942	0,0233	0,0235	0,0295	0,0773
Soufre.	0,0042	0,0010	0,0055	0,0024	0,0020
Cuivre	0,0168	—	—	—	0,5544
Fer (carbone et perte).	99,5083	99,4434	99,8833	99,6811	96,0654

La gueuse de Longmine contenait des traces de cobalt et de nickel.

L'acier fondu, fabriqué avec le fer de Juniata, renfermait 0,0755 de charbon, 0;0011 de phosphore et 99,2334 de fer.

Le meilleur anthracite employé pour fondre le fer contenait 0,1435 p. c. de soufre.

HYDRATE FERRIQUE. — M. *Yorke* (1) a trouvé que l'hydrate ferrique précipité par le carbonate sodique d'une dissolution de sulfate ferrique, et lavé à l'eau bouillante, est composé de $2\overset{\cdots}{\overline{Fe}} + 3\dot{\overline{H}}$, et a une pesanteur spécifique de 3,77. Vers 200° il perd un atome d'eau, et se convertit en

(1) Phil. Mag., XXVII, 269.

$\dot{\dot{F}}e + \dot{H}$; à une température supérieure le dernier atome d'eau est chassé partiellement, de sorte qu'il reste encore de l'eau à 260° ; mais il perd toute l'eau et devient anhydre à une température voisine du rouge obscur.

M. *Kraemer* (1) a observé que le carbonate ferreux natif produit par la calcination dans un courant de gaz acide carbonique de l'oxyde ferrico-ferreux ordinaire, et donne un mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'oxyde carbonique. D'un autre côté, M. *Doebereiner* (2) a rappelé qu'il avait montré, il y a plusieurs années, qu'il se forme dans cette opération une autre combinaison d'oxyde ferrique et d'oxyde ferreux, $\dot{F}e^3 \dddot{F}e$, et que le gaz est composé de 4 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'oxyde carbonique; résultats qui ont été confirmés par M. *Fuchs*. M. *Kraemer* avait trouvé que deux parties du gaz qu'il avait obtenu étaient absorbées par du lait de chaux, et que la troisième se laissait allumer et brûlait avec une flamme bleue. L'existence de la combinaison $\dot{F}e^3 \dddot{F}e$, et la manière facile de la préparer sont assez intéressantes pour mériter de nouvelles recherches qui puissent décider laquelle des deux observations est la plus exacte, ou bien si elles sont vraies toutes les deux, mais à des températures différentes.

SULFURE DOUBLE DE FER ET DE CUIVRE. — M. *Anthon* (3) a remarqué que, lorsqu'on chauffe au rouge, dans un tube de verre ou dans une cornue, un mélange intime de 1 poids atomique de cuivre très divisé avec 1 poids atomique de pyrite de fer pulvérisée, on obtient au bout de quinze à vingt minutes un corps à moitié fondu d'un jaune laiton, qui, dans les parties les mieux fondues, présente l'irisation violette du cuivre panaché, et qu'on peut considérer comme un minerai de cuivre artificiel.

NICKEL MÉTALLIQUE. — Dans un des Rapports précédents, j'ai fait connaître le résultat d'une analyse que j'ai faite d'une pyrite magnétique nickélifère de Klefva en Smoland, qui, sur 57,643 p. 100 de fer, et 38,089 de soufre, contient 3,044 p. 100 de nickel. Le propriétaire de la mine, M. J.-L. *Aschan*, a maintenant monté une usine qui a si bien réussi, qu'il est à même d'exporter de Suède un grand nombre de quintaux (4) de nickel cuprifère contenant une quantité déterminée de cuivre. Ce nickel présente le grand avantage, pour la fabrication de l'argentan, d'être entièrement exempt d'arsenic, le minerai n'en contenant pas, tandis que le nickel qu'on prépare avec des minerais arsenifères peut difficilement être complétement débarrassé d'arsenic, dont la pré-

(1) Arch. der Pharm., XLI, 29.
(2) Archiv der Pharm., XLIII, 5.
(3) Buchner's Repert., XXXVIII, 100.
(4) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., II, 211.

sence rend l'argentan cassant et beaucoup plus difficile à travailler. Pour reconnaître si l'argentan contient de l'arsenic, on en coule une petite barre, qu'on courbe ensuite jusqu'à ce qu'elle casse : la barre cède d'autant moins à la courbure et casse d'autant plus vite, qu'elle contient plus d'arsenic.

ARGENTAN. — L'argentan commence à remplacer de plus en plus le laiton, à cause de l'aspect argentin qu'il présente, et de la propriété dont il jouit de se conserver à l'air sans s'altérer. L'argentan est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel. On emploie 8 p. de cuivre sur 3 1/2 p. de zinc, dont la moitié se volatilise pendant la fusion. En ajoutant 2 p. de nickel à ces proportions, on obtient un alliage d'un blanc jaunâtre, qui constitue la qualité inférieure. Avec 3 p. de nickel, le métal acquiert l'aspect de l'argent à 12 deniers; c'est celui qui est le plus généralement employé. Avec 6 p. de nickel, l'alliage a exactement l'aspect de l'argent fin, dont il partage l'éclat bleuâtre quand il est poli : cette dernière proportion est rarement employée, soit parce que l'alliage résiste trop à la fusion, soit parce que le nickel contient ordinairement de l'arsenic, et que dès lors il devient trop cassant pour pouvoir être travaillé. M. *Jahkel* (1) a communiqué de très bons renseignements sur la fabrication en grand de l'argentan à Sheffield, auxquels je renvoie pour les détails.

SELS. — IDÉES SUR LA COMPOSITION DES SELS. — M. *Millon* (2) a communiqué ses idées sur la composition des sels, à l'occasion de quelques expériences qu'il a faites sur la quantité d'eau qu'ils contiennent, et dont je rendrai compte à l'article des sels magnésiques.

Il prétend que plusieurs atomes de bases salifiables peuvent se réunir pour ne former qu'un seul atome de base, et former ainsi des sels neutres; qu'une base peut se combiner avec un ou plusieurs atomes d'eau, et ne former qu'un seul atome de base qui produit des sels particuliers; et enfin que des acides hydratés peuvent se combiner avec des bases hydratées, et donner lieu à des sels particuliers. Dans cette hypothèse, les sels basiques sont des sels neutres; les sels qui contiennent de l'eau combinée sont des sels à bases particulières ou même à acides particuliers, c'est-à-dire des bases ou des acides différents de ceux que renferme le sel neutre anhydre. Il est difficile de se rendre compte de l'idée qu'on a sur la philosophie de la science, lorsqu'on considère des jeux d'imagination de cette nature comme un développement théorique plus élevé. En disant que, dans le turbith minéral, 1 at. de sulfate mercurique est combiné avec 2 at. d'oxyde mercurique, ou que 1 at. d'acide sulfurique est combiné avec 3 at. d'oxyde mercurique, nous exprimons un seul et même fait qui peut

(1) Revue scientif. et industr., XXI, 159.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 129.

être démontré par l'expérience ; mais si quelqu'un vient nous dire que ces 3 at. d'oxide mercurique se sont réunis pour n'en former qu'un seul, cette idée se présente à nous comme une fiction, car personne ne peut le voir ni le démontrer. Si les atomes, en se combinant, ne se pénètrent pas, mais se juxtaposent, ces trois atomes d'oxyde mercurique constitueront toujours 3 atomes et non un seul atome. Le gypse hydraté, d'après M. *Millon*, est composé de $\bar{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$ combiné avec $\dot{\mathrm{Ca}}\,\bar{\mathrm{H}}$, et ne devient du sulfate calcique que lorsque l'eau en a été chassée et qu'il est anhydre.

M. *Guibourt* (1) a exposé sur la constitution des sels des idées beaucoup plus claires, qui ont été suscitées par les considérations de M. *Péligot* sur la composition de l'oxyde uranique, que ce chimiste considère comme une combinaison de 1 atome d'oxygène avec un radical composé, formé de 2 atomes d'urane et 2 atomes d'oxygène. Pour accorder avec l'idée générale sur la neutralité des sels le fait que l'oxyde uranique ne se combine pas sans circonstances particulières avec plus de 1 atome d'un acide, et qu'il produit des sels qui présentent une analogie parfaite avec d'autres sels métalliques neutres, il croit qu'il est plus exact d'admettre qu'un sel est neutre lorsque 1 atome de la base est combiné avec 1 atome de l'acide ; que par conséquent toutes les bases dont la composition est exprimée par $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}$ se combinent avec 1 atome d'acide pour former les sels neutres, et que lorsqu'elles se combinent avec plusieurs atomes d'acide, le sel doit être envisagé comme acide. $\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ serait dans cette opinion le sulfate aluminique neutre, et $\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3$ serait le trisulfate ; de même $\dddot{\bar{\mathrm{U}}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ serait le sulfate uranique neutre.

Cette opinion est très simple, mais elle ne fait pas disparaître l'exception spéciale. Les combinaisons chlorées neutres d'aluminium de fer et d'autres, $\bar{\mathrm{Al}}\bar{\mathrm{Cl}}^3$ et $\bar{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{Cl}}^3$, correspondent exactement aux oxysels $\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3$ et $\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3$, qui sont proportionnels, et que, dans l'opinion ordinaire, on considère comme les sulfates neutres de ces bases. Mais on n'a pas encore pu préparer $\bar{\mathrm{U}}\bar{\mathrm{Cl}}^3$ à l'état isolé ; ce corps est toujours combiné avec $2\dddot{\bar{\mathrm{U}}}$, ainsi que tous les autres sels à oxacides qui renferment 2 atomes d'oxyde uranique dans le sel neutre, conformément à l'opinion ordinaire. C'est un cas tout particulier que présente l'urane, et que nous ne pouvons pas expliquer en changeant les opinions théoriques généralement reçues ; et c'est cette exception, spéciale à l'urane, que M. *Péligot* a voulu chercher à expliquer par l'idée qu'il a avancée, et qui n'est pas admissible, ainsi que j'ai essayé de le prouver dans le Rapport précédent. La science offrira bien moins d'opinions contradictoires quand la majeure partie des savants

(1) Revue scientif. et industr., xx, 42.

sera arrivée à comprendre qu'il y a beaucoup de faits que nous ne pouvons pas expliquer immédiatement ou que nous ne pourrons jamais expliquer, et qu'il ne faut pas essayer d'expliquer, ce qui, pour le moment, est impossible.

SULFITES. — M. *Rammelsberg* (1) a fait quelques observations et des additions aux recherches sur les sulfites par M. *Muspratt*, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 121.

Le *sulfite magnésique* ne renferme pas 3 atomes d'eau, mais 6 atomes; il produit, par la distillation sèche, de l'acide sulfureux et du soufre, et laisse un résidu de $\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Mg}}$.

Le *sel zincique* contient 5 atomes d'eau sur 2 atomes de sel $= 2\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, et non 2 atomes d'eau seulement. Le résidu de la calcination n'est pas $\dot{\mathrm{Zn}}$, mais un mélange d'oxyde zincique avec $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}}$. La dissolution de ce sel dans l'ammoniaque dépose des cristaux composés de $2\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{S}} + \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^3$.

Le *sel cadmique* cristallisé est anhydre. Il donne aussi lieu à une combinaison cristallisée formée de $2\dot{\mathrm{Cd}}\ddot{\mathrm{S}} + \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^3$.

Le *sel manganeux* ne contient pas 5 atomes d'eau, mais 5 atomes d'eau sur 2 atomes de sel.

Le *sel niccolique* produit, avec l'ammoniaque, une combinaison cristallisée, qui est $2\dot{\mathrm{Ni}}\ddot{\mathrm{S}} + 3\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^3 + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$.

Le *sel cobaltique* ne renferme pas 5 atomes d'eau, mais 3 atomes.

Le *sel cuivreux* préparé d'après l'indication de M. *Muspratt* n'est pas composé de $\dot{\bar{\mathrm{Cu}}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$, mais, d'après l'analyse de M. *Rammelsberg*, de $\dot{\bar{\mathrm{Cu}}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Cu}}\ddot{\mathrm{S}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. La dissolution de ce sel produit avec les réactifs les réactions des deux sels. Sous l'influence de l'ébullition, il dissout une quantité considérable d'argent métallique; si l'on précipite cette dissolution par la potasse, et qu'on réduise l'oxyde par l'hydrogène, il fournit une quantité d'eau qui correspond à $\dot{\bar{\mathrm{Cu}}} + \dot{\mathrm{Cu}}$. Soumis à la distillation sèche, ce sel dégage de l'acide sulfureux, et laisse du sulfate cuivrique mélangé avec de l'oxyde cuivrique et cuivreux, mais point de sulfure cuivrique.

Le *sulfite mercureux* s'obtient en traitant l'oxyde mercurique orange, délayé dans l'eau, par de l'acide sulfureux jusqu'à ce que la couleur orange ait disparu.

ARSÉNIATES. — M. *Setterberg* (2) a publié quelques expériences sur les arséniates.

L'*arséniate sodique* partage avec le phosphate la propriété de retenir

(1) Correspondance privée.
(2) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrh., III, 25.



à 200° un atome d'eau, qu'il ne perd qu'à la chaleur rouge. Le sel cristallisé ordinaire, qui renferme 25 atomes d'eau, s'effleurit à l'air jusqu'à ce qu'il ne lui reste plus qu'un atome d'eau ; mais il perd les derniers atomes très lentement par l'efflorescence. Le sel, qui cristallise à + 18°, et qui renferme 16 atomes d'eau, ne s'effleurit point du tout à + 20°. Lorsqu'on fait cristalliser l'arséniate sodique à 0°, on obtient un sel rayonné qui contient 27 atomes d'eau.

L'arséniate sodique et le sulfate sodique produisent ensemble un sel double qu'on obtient, soit en mélangeant les sels dans les proportions équivalentes et faisant cristalliser, soit en chauffant au rouge de l'arséniate sodique dans un courant d'acide sulfureux ; dans cette dernière opération, la moitié de l'acide arsénique est réduit à l'état d'acide arsénieux qui sublime. La dissolution aqueuse du résidu dépose au commencement le sel double, et ensuite du sulfate sodique. La formule du sel double est $\dot{Na}\dddot{S} + \dot{Na}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}}$. Il ne s'effleurit pas à l'air, mais il fond beaucoup plus facilement que chacun des sels qui le composent, pris isolément.

L'*arséniate barytique* précipité d'une dissolution de chlorure barytique par l'arséniate sodique, en ayant soin de laisser le chlorure barytique en excès, est composé de $\dot{Ba}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}} + 3\dot{\bar{H}}$, et contient 9 p. 100 d'eau, qu'on opère à froid ou à la température de l'ébullition.

Lorsqu'on dissout de l'arséniate barytique dans l'acide arsénique, et qu'on évapore, on obtient un sel acide cristallisé qui renferme 8,76 p. 100 d'eau, et qui est $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}} + 2\dot{\bar{H}}$.

Quand l'on dissout le sel dans une plus grande proportion d'acide, qu'on évapore presqu'à siccité sur un bain de sable, et qu'on reprend la masse par l'eau, il reste un sel barytique insoluble, sous la forme d'une poudre blanche, composée de $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}}^2 + 4\dot{\bar{H}}$, et qui est encore moins soluble dans l'eau que le sel neutre. Ce sel ne se décompose presque pas dans l'eau bouillante, tandis que le sel $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}}$ cristallisé se décompose dans l'eau froide. Comme ce sel ne se produit qu'à une température assez élevée, l'on est porté à croire que l'acide s'y trouve dans une modification analogue à l'acide métaphosphorique de M. *Graham*.

L'*arséniate argentique* ne s'obtient pas par voie humide sous une autre forme que celle du sel brun $\dot{Ag}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}}$; mais lorsque l'on fond 1 atome d'acide arsénique hydraté avec 2 atomes de nitrate argentique, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit chassé, on obtient le sel neutre sous la forme d'un résidu jaune qui se décompose immédiatement au contact de l'eau et reproduit le sel brun basique. Lorsqu'on dissout ce dernier jusqu'à saturation dans l'acide nitrique, et qu'on évapore jusqu'à ce que l'acide

nitrique commence à se volatiliser, on obtient, par le refroidissement, le sel basique en petits cristaux noirs, et, par l'évaporation de l'eau-mère à une douce chaleur, il se dépose un sel double des deux acides, qui ressemble parfaitement, quant à l'aspect, au nitrate argentique; mais, au contact de l'eau pure, il se décompose tout de suite et dépose le sel basique brun.

Quand on dissout $\dot{A}g^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ dans l'acide arsénique libre, on obtient, par l'évaporation, un sel cristallisé incolore qui renferme $\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\dot{H}$. Ce sel se décompose aussi au contact de l'eau et précipite le sel basique.

Lorsqu'on arrose le sel basique avec de l'acide sulfurique concentré, dont on chasse l'excès par une chaleur modérée, il reste finalement un sel fondu qui devient jaune par la solidification. Ce sel contient $\dot{A}g^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + \dot{A}g\dddot{S}$. Il n'est pas décomposé seulement par l'eau pure, mais aussi par de l'acide sulfurique plus dilué, et dépose le sel basique.

Oxalates doubles. — M. *Reece* (1) a étudié les oxalates doubles dont les bases se composent de 2 atomes de métal sur 3 atomes d'oxygène, et il a trouvé que les oxalates ferrique, aluminique et autres se combinent avec d'autres oxalates pour former des oxalates doubles plus ou moins solubles, comme le fait l'oxalate chromique. Il est probable que j'aurai l'occasion de rendre compte de ces recherches quand les détails en auront été publiés.

Sels potassiques. — Iodure potassique. — M. *Græger* (2) prépare l'iodure potassique en convertissant de l'iode pulvérisé en acide iodhydrique par l'hydrogène sulfuré, chassant l'excès d'hydrogène sulfuré par l'ébullition dans une cornue, saturant l'acide par du marbre pulvérisé (et non par de la craie, qui contient de la magnésie), filtrant et mélangeant la dissolution avec du sulfate potassique qui précipite du gypse, qu'il lave et qu'il exprime. Après cela, il évapore la dissolution jusqu'à ce que le poids du résidu soit le double de celui de l'iode employé; il ajoute de l'alcool qui précipite le sulfate potassique et le gypse, qu'il lave avec un peu d'alcool, et il évapore à siccité.

MM. *Schœnbein*, *Dulk* et *Fischer* ont avancé des opinions différentes sur la cause de la coloration bleue (3) que communique souvent à l'amidon l'iodure potassique mélangé avec de l'acide sulfurique dilué.

M. *Schœnbein* a montré que cela tient, ou bien à ce que l'iodure potassique renferme de l'iodate potassique résultant de la préparation, ou bien

(1) L'Institut, n° 620, p. 401.

(2) Archiv der Pharm., XLIV, 290.

(3) Journ. für pr. Chemie, XXXIV, 42, 344, 492; XXXV, 181.

à ce que l'iodure potassique, exempt d'iodate, a été chauffé trop fortement, est devenu alcalin, et a absorbé de l'oxygène ; il fait cependant observer que cet oxygène ne peut pas avoir donné naissance à de l'acide iodique qui se décompose à cette température, ni à de l'hyperoxyde potassique. Il a remarqué qu'un morceau de batiste propre, imprégné d'une dissolution d'iodure potassique, et exposé à l'air pendant quelques jours, acquiert la propriété de colorer l'amidon en bleu par une addition d'acide sulfurique, et il attribue cette propriété à l'oxydation aux dépens de l'air. M. *Dulk* a trouvé l'observation de M. *Schœnbein* exacte, à l'égard de l'action sur l'amidon ; mais il a déclaré que l'opinion qu'il a avancée sur la cause de cette réaction est inexacte. L'iodure potassique, exempt d'acide iodique, qu'on mélange avec de l'acide sulfurique, doit produire de l'acide iodhydrique, lequel se décompose à l'air en eau et iode qui colore l'amidon. Dans l'iodure potassique en fusion, il s'opère, comme dans tous les iodures à une température élevée, un échange d'oxygène contre de l'iode ; le potassium s'oxyde, et dégage une certaine quantité d'iode. Mais cette potasse n'absorbe pas l'oxygène, et ne se convertit point en hyperoxyde, comme je l'avais indiqué à tort, d'après ses données sur l'hydrate potassique qui avait été maintenu en fusion dans un creuset d'argent ; il se forme au contraire de l'argentate potassique, ou bien, si l'argent contient du cuivre, du cuivrate potassique, qui sont la cause de la réaction de l'iodure potassique. M. *Fischer* a adopté cette manière de voir. (Il ne semble pas cependant que M. *Dulk* ait fait une comparaison entre la trace d'argent que la potasse dissout dans cette circonstance, et la forte effervescence produite par le dégagement de gaz auquel la potasse donne lieu quand elle a été maintenue longtemps en fusion à la chaleur rouge dans un creuset d'argent.) M. *Schœnbein* a répondu à M. *Dulk* que le potassium se suroxyde quand on chauffe au rouge l'iodure potassique, mais qu'il ne se forme pas l'hyperoxyde ordinaire $\overset{\cdots}{K}$, mais un autre oxyde supérieur $\ddot{K}$, qui, combiné avec l'iode, se dissout dans l'eau sans se décomposer, et qui, par l'addition d'un acide, détermine une séparation de l'iode.

Il est singulier que dans cette occasion on ait cherché à inventer des explications. N'avons-nous pas appris que les iodates à bases puissantes produisent à la chaleur rouge des combinaisons formées de 5 atomes de base et 1 atome d'acide hyperiodique. On n'obtient pas, il est vrai, ces combinaisons avec la potasse ni la soude par la calcination des iodates de ces bases, parce que les alcalis en excès se convertissent au contact de l'eau en hydrates libres. Mais lorsqu'il s'agit de trouver un produit d'oxydation de l'iodure potassique par la fusion, qui devient alcalin, et dont l'oxyde supérieur n'est pas décomposé par l'eau, il serait bien plus simple d'imaginer une combinaison de cette nature.

CYANURE POTASSIQUE. — M. A. V. *Newton* (1) a pris un brevet pour la fabrication en grand du cyanure potassique par la calcination d'un mélange de carbonate potassique et de charbon dans un courant de nitrogène.

On plonge des morceaux de charbon de bois, de la grosseur d'une noisette, dans une dissolution de carbonate potassique, d'une concentration convenable pour que le charbon, après avoir été fortement séché, contienne 30 à 50 p. c. de son poids de carbonate potassique. Il ne faut pas qu'il en absorbe plus de 100 p. c., parce que l'excès de carbonate empêche la formation du cyanogène, ni moins de 25 p. c., parce qu'il n'y aurait plus l'avantage de l'économie. On introduit ces morceaux de charbon ainsi préparés dans un vase conique en terre réfractaire, qui est placé dans un fourneau la pointe en bas, et qui est ouvert en bas et en haut. L'ouverture inférieure entre dans un vase de fonte qui l'entoure hermétiquement, et dans la partie supérieure se trouve une ouverture qui amène de l'air. Le vase conique doit être chauffé en rouge blanc; plus il est chaud, mieux l'opération réussit. Le vase de fonte est muni d'un tuyau communiquant à un aspirateur qui attire continuellement de l'air à travers l'appareil. Quoiqu'on puisse employer l'air atmosphérique tel qu'il est, il consume une trop grande portion des charbons préparés, de sorte qu'il est plus avantageux de le faire passer sur des charbons incandescents et de le convertir ainsi en un mélange de nitrogène et d'acide carbonique avant de le conduire dans l'appareil. Par l'action réductive du charbon sur la potasse, il se forme du potassium qui, à cette haute température, détermine la combinaison du charbon avec le nitrogène pour former du cyanogène, et le cyanure potassique qui en résulte fond et s'écoule dans le vase de fonte. Cette opération met hors de doute la question souvent débattue de la transformation du charbon en cyanogène aux dépens du nitrogène de l'air. Il paraît, en outre, qu'elle est avantageuse; mais ces détails ne rentrent pas dans le but de ce Rapport.

MELLANURE POTASSIQUE. — M. *Liebig* (2) a indiqué le perfectionnement suivant pour la préparation du mellanure potassique. On chauffe dans une cornue, à une chaleur modérée, du rhodanure ammonique (sulfocyanure ammonique), jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de produits volatils. L'expression de « chaleur modérée » est passablement vague, d'après ce que nous avons vu dans les expériences de M. *Vœlckel* (Rapp. précédent, p. 65-69). Le résidu est le mélam de M. *Liebig*, et d'après M. *Vœlckel* un mélange de mélamine et de glaucène. C'est avec ce résidu et du rhodanure potassique qu'on prépare le mellanure potassique. Dans

(1) Chem. Gazette, n° 55, p. 95.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 332.



ce but, on chauffe dans une cornue du rhodanure potassique de manière qu'il entre en fusion et qu'il soit en incandescence; l'on introduit ensuite un poids égal de mélam bien desséché, et l'on continue à maintenir le liquide en fusion à une chaleur rouge modérée, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'ammoniaque, ni de sulfide carbonique, ni d'hydrogène sulfuré. Cela posé, on dissout la masse fondue dans l'eau bouillante, et l'on mélange la dissolution filtrée avec de l'alcool. Ce mélange ne tarde pas à se prendre en une bouillie de petits cristaux de mellanure potassique, qu'on lave soigneusement avec de l'alcool pour les débarrasser du rhodanure potassique en excès. On les redissout ensuite dans l'eau, on purifie la dissolution par du charbon animal, et l'on obtient par l'évaporation du mellanure potassique cristallisé d'un blanc éblouissant.

BISMUTHATE POTASSIQUE. — M. *Arppe* (1) a analysé le bismuthate potassique. Quand on fait bouillir de l'acide bismuthique avec une dissolution de potasse caustique, il s'empare de la potasse, et devient blanc ou rougeâtre. Ce résidu est insoluble dans l'eau, et cette dernière n'en extrait pas la potasse; il n'a du reste pas été analysé. Une autre partie de l'acide se dissout dans la potasse sans se colorer, et en est précipitée lorsqu'on sature la potasse par un acide. Ce précipité est blanc ou rougeâtre; il est du bismuthate potassique acide, et contient, d'après son analyse, $\dot{K}\,\dddot{Bi} + \dot{H}\,\dddot{Bi}$, ou bien 8,4 p. 100 de potasse, et 1,6 p. 100 d'eau.

SELS SODIQUES. — PHOSPHATE SODIQUE. — Dans le Rapport 1843, page 100, j'ai mentionné une expérience de M. *Malaguti*, d'après laquelle le phosphate sodique cristallisé contient 27 atomes d'eau de cristallisation, au lieu de 25 atomes qu'on y supposait auparavant. M. *Frésenius* (2) a soumis cette question à un nouvel examen, et a trouvé que les anciennes données, qui y supposaient 25 atomes d'eau, sont exactes.

Il est possible cependant que M. *Malaguti* ait aussi raison, s'il a fait cristalliser à une température basse; car nous avons vu dans ce qui précède, p. 113, que M. *Setterberg* a trouvé 27 atomes d'eau dans de l'arséniate sodique qui avait cristallisé à 0°.

CHLORATE SODIQUE ET CHLORATE BARYTIQUE. — M. *Wittstein* (3) indique, comme une méthode avantageuse de préparer le chlorate sodique, de mélanger 3 parties de sulfate ammonique avec 5 parties de chlorate potassique et de l'eau, de manière à former une bouillie qu'on chauffe au bain-marie en l'agitant continuellement.

On ajoute ensuite 4 fois son volume d'alcool à 80 p. c., qui précipite

(1) Pogg. Ann., LXIV, 243.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 115.
(3) Buchner's Repert., XXXVIII, 43.

le sulfate potassique et dissout le chlorate ammonique. L'alcool ayant été évaporé, on mélange le résidu liquide avec 5 parties de carbonate sodique pulvérisé, et l'on abandonne le tout à une douce chaleur jusqu'à ce que la masse soit sèche. Le carbonate ammonique se volatilise, et il reste du chlorate sodique qu'on purifie par la cristallisation.

Si l'on emploie de l'hydrate barytique au lieu de carbonate sodique, on obtient du chlorate barytique, qu'on peut ensuite priver de la baryte en excès par un courant d'acide carbonique.

M. *Boettger* (1) a proposé une autre méthode pour préparer le chlorate sodique, qui consiste à décomposer le chlorate potassique par du bitartrate sodique. On dissout, à l'aide de l'ébullition, 7 parties de carbonate sodique cristallisé et 7 1/2 parties d'acide tartrique dans 27 parties d'eau; l'on mélange intimement cette dissolution avec une dissolution bouillante de 6 parties de chlorate potassique dans 10 parties d'eau, et on laisse refroidir. Le bitartrate potassique se dépose pendant le refroidissement, et l'on obtient ensuite le chlorate sodique par l'évaporation de la dissolution. Si l'on veut préparer de l'acide chlorique étendu ou du chlorate barytique, on mélange la dissolution qui a déposé le bitartrate potassique avec une dissolution de 6 parties d'acide oxalique dans 18 parties d'eau et chauffée à 56° au plus; on agite; on laisse déposer le bi-oxalate sodique, et l'on place ensuite la dissolution à un endroit froid, pour que ce sel se dépose plus complétement. Après cette opération, l'on a une dissolution étendue d'acide chlorique, qu'on sature par du carbonate barytique récemment précipité et encore humide; l'on fait cristalliser le sel barytique par l'évaporation, et l'on emploie ce dernier à la préparation de l'acide pur et concentré ou à celle d'autres chlorates par la double décomposition avec des sulfates.

BORAX. — M. *Barreswil* (2) a trouvé que lorsqu'on fait bouillir une dissolution étendue de borax avec du soufre, on obtient du dithyonite sodique, et $Na\,S^5$, comme si l'on avait employé de la soude caustique, tandis que l'acide borique est mis en liberté dans la liqueur. La décomposition n'est que partielle quand la dissolution est concentrée.

SELS LITHIQUES. — M. *Rammelsberg* (3) a fait un travail sur les sels lithiques, dont je communiquerai les résultats principaux.

Le *chlorure lithique* en dissolution dans l'alcool fort et abandonné à l'évaporation dans un exsiccateur, cristallise avec moitié moins d'eau de cristallisation que dans la dissolution aqueuse. Les cristaux ne sont pas bien déterminés, se liquéfient à l'air, et contiennent 2 at. ou 30,08 d'eau.

(1) Materialien zu Vers. f. chem. und phys. Vorles. von Rud. Bœttger, p. 61.

(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 464.

(3) Pogg. Ann., LXVI, 79.



M. *Rammelsberg* a observé qu'on ne peut pas séparer le chlorure lithique du chlorure sodique avec une grande précision au moyen d'alcool de 98 p. 100. Sur un mélange de 0,474 de chlorure lithique et de 0,707 de chlorure sodique, l'alcool ne laisse qu'un résidu de 0,658 de chlorure sodique. Quand on traite le chlorure lithique par de l'éther hydraté ordinaire, le sel absorbe l'eau de l'éther, s'y liquéfie, et l'éther surnage. Le chlorure lithique fondu se dissout, au contraire, dans un mélange formé de parties égales d'éther et d'alcool anhydres, et comme le chlorure sodique y est insoluble, on peut employer ce moyen pour séparer quantitativement ces deux chlorures, bien qu'il y ait toujours une petite quantité de chlorure sodique qui reste dans la dissolution du chlorure lithique; sur 0,977 p. de chlorure sodique contenues dans le mélange, 0,964 p. ne se sont pas dissoutes.

L'*iodure lithique* cristallise dans l'exsiccateur en aiguilles fines qui contiennent 6 at. ou 28,9 p. 100 d'eau, et qui se liquéfient rapidement à l'air.

Le *dithyonate lithique*, préparé au moyen de dithyonate barytique et de sulfate lithique, cristallise confusément dans l'exsiccateur et s'humecte à l'air. Il renferme 2 at. ou 17,2 p. 100 d'eau.

Le *nitrate lithique* se réduit par la dessiccation au bain-marie en poudre cristalline qui ne renferme pas d'eau de cristallisation, qui se liquéfie à l'air, et qui est insoluble dans l'alcool.

Phosphate lithico-sodique. M. *Rammelsberg* a trouvé que ce sel se prête très bien à faire découvrir la présence de la lithine, mais qu'il ne peut pas servir à des déterminations quantitatives parce que dans des préparations différentes on ne l'obtient jamais d'une composition identique. Dans six préparations différentes il y a trouvé 52,58 à 60,47 p. 100 d'acide phosphorique, 21,89 à 34,36 p. 100 de lithine, et 7,85 à 28,38 p. 100 de soude. Dans toutes les analyses le sel était composé de $\dot{R}^3\dddot{\overline{P}}$, c'est-à-dire il était basique. Pour l'analyser, il le dissolvait dans l'acide chlorhydrique et précipitait l'acide phosphorique par de la chaux en excès, sous la forme de $\dot{C}a^3\dddot{\overline{P}}$. L'analyse que j'ai faite de ce sel, il y a plusieurs années, consistait à le fondre avec le double de son poids de carbonate calcique et à extraire ensuite les alcalis avec de l'eau. Il est possible que dans cette opération j'aie eu une perte de carbonate lithique qui est très peu soluble, ou bien que ce dernier ait produit pendant la fusion un sel double basique avec la chaux que l'eau ne dissout pas; toutefois il serait singulier que le résultat de mon analyse s'accordât aussi exactement avec la formule $\dot{L}^2\dddot{\overline{P}} + \dot{N}a^2\dddot{\overline{P}}$. Je ne veux point mettre en doute l'exactitude des données de M. *Rammelsberg ;* mais il est nécessaire d'examiner ce sel de nouveau, car les différences qu'on obtient en l'analysant sont

certainement dues à une cause déterminée, et lorsqu'on aura trouvé cette cause, on pourra l'éviter et obtenir le sel d'une composition constante.

M. *Rammelsberg* envisage la soude et la lithine comme étant isomorphes, et attribue à cette circonstance les proportions variables qu'elles présentent; cependant le sel sodique est très soluble dans l'eau, et le sel basique a une saveur alcaline très caustique : l'isomorphie ne peut pas être la cause qu'il devient presque insoluble et qu'il perd sa saveur caustique. M. *Rammelsberg* prétend que l'acide phosphorique y est contenu à l'état d'acide ᶜphosphorique, parce que la dissolution de ce sel dans l'acide nitrique produit un précipité jaune avec le nitrate argentique; or, l'acide nitrique convertit toujours sur-le-champ l'acide ᵇphosphorique en acide ᶜphosphorique, de sorte que cette réaction n'est pas une preuve.

L'*iodate lithique* se dépose sous forme de croûte cristalline qui ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il se dissout dans 2 p. d'eau et est insoluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il fond, dégage un mélange de gaz oxygène et de gaz iode, et laisse un résidu de lithine et d'iodure lithique.

L'*hyperiodate lithique* cristallise en petits cristaux confus qui sont très solubles dans l'eau. Il décompose l'alcool, qui devient jaune et répand une odeur éthérée; mais le sel ne s'y dissout pas même à l'aide de la chaleur. A la chaleur rouge il dégage de l'oxygène et de l'iode, et se convertit finalement en un mélange de lithine et d'iodure lithique. L'acide sulfurique ne le décompose que lorsqu'il entre en ébullition, et produit alors un dégagement d'iode et d'oxygène.

Le *carbonate lithique* se dissout en beaucoup plus grandes proportions dans de l'eau saturée d'acide carbonique que dans l'eau pure; le sel qui s'en dépose par l'évaporation spontanée est anhydre et neutre.

Oxalate lithique. Le *sel neutre* cristallise en croûte formée de grains cristallins qui renferment 1 at. ou 8,19 p. 100 d'eau, dont il ne perdent que la moitié à 200°. Il se dissout à $+10°$ dans 13 p. d'eau. Le *sel acide* cristallise en grandes tables transparentes qui contiennent 3 at. ou 23,8 p. 100 d'eau qui s'échappent vers 200°. A une température supérieure le sel perd de l'acide oxalique. Il est inaltérable à l'air et se dissout dans 14,8 p. d'eau à 10°.

Le *formiate lithique* présente des cristaux aciculaires déliés qui contiennent 2 at. ou 25,93 p. 100 d'eau; cette eau s'échappe complétement entre 150° et 170°, et laisse des cristaux opaques. Il est très soluble dans l'eau et un peu moins dans l'alcool.

L'*acétate lithique* cristallisé renferme 2 at. ou 21,57 p. 100 d'eau.

SELS AMMONIQUES. — RHODANURE AMMONIQUE. — M. *Liebig* (1) a fait

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 335.

différentes observations sur les recherches de M. *Vœlckel* concernant les produits de la distillation du rhodanure ammonique, dont nous avons rendu compte dans le Rapport précédent, p. 65. M. *Liebig* n'approuve pas l'exposition de tous ces produits comme des corps particuliers, parce qu'on peut les considérer comme formés de mellanure ammoniacal $C^6N^8 + NH^3$, combiné avec un certain nombre d'atomes de soufre. Je ferai observer à cette occasion que des opinions différentes sur la composition rationnelle ne réfutent point les faits, et qu'il est assez indifférent de se faire une idée ou une autre sur la composition rationnelle d'un corps quand on peut l'entrevoir, pourvu que les faits indiqués soient exacts.

CARBONATE BARYTIQUE. — M. *Bley* (1) a essayé de prouver que le sesquicarbonate barytique, décrit par M. *Boussingault*, n'existe pas. Il a précipité une dissolution étendue de nitrate barytique par une dissolution étendue de sesquicarbonate potassique, et a trouvé qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique, mais que le précipité est composé de $\dot{B}a\,\ddot{C}$ et non de $\dot{B}a\,\ddot{C} + \dot{B}a\,\ddot{C}^2$. Il arrive très souvent que, dès qu'on obtient un résultat différent de celui qui a été obtenu précédemment, on déclare immédiatement que les données antérieures sont fausses. Cependant la confiance qu'inspirent les résultats d'un auteur qui vous a précédé devrait engager à examiner plus attentivement les résultats contradictoires, parce qu'il est possible que tous les deux soient exacts, et c'est ce qui a lieu dans le cas qui nous occupe. M. *Bley* a mélangé une dissolution étendue de carbonate et de bicarbonate potassique avec une dissolution étendue d'un sel barytique, et il a obtenu un précipité de carbonate barytique neutre et du bicarbonate barytique en dissolution dans la liqueur. M. *Boussingault* avait employé un sesquicarbonate, obtenu en faisant bouillir le bicarbonate (qui, d'après M. *Poggiale*, ne se comporte pas comme un mélange des deux sels) ; il avait précipité une dissolution barytique plus concentrée, et avait obtenu du sesquicarbonate barytique.

PHOSPHATE CALCIQUE. — M. *Rammelsberg* (2) a fait observer que, lorsqu'on précipite des phosphates par un mélange de chlorure calcique et d'ammoniaque en excès, on obtient toujours $\dot{C}a^3\,\dddot{\bar{P}}$, et qu'il n'est pas nécessaire d'analyser le précipité calcique pour déterminer l'acide phosphorique. Cette observation est en contradiction avec celle que j'ai faite (Rapport 1845, p. 148), et qui montre que, pour obtenir ce résultat, il faut verser la dissolution du phosphate dans le sel calcique basique; parce que, dans le cas contraire, le précipité renferme une combinaison de

(1) Archiv der Pharm., XL, 263.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 420.

1 atome de sel neutre avec 2 atomes de sel basique (le sous-phosphate des os ordinaire) qui ne se décompose plus complétement par le réactif. M. *Rammelsberg* fonde son assertion sur 14 analyses de précipités de ce genre, dans lesquels l'acide phosphorique variait entre 44,09 p. 100 et 47,10 p. 100. Quoique la moyenne s'approche passablement du nombre théorique, ces résultats prouvent clairement qu'on ne peut jamais doser avec sécurité l'acide phosphorique ou le phosphore au moyen de ce précipité. M. *Rammelsberg* a trouvé que le sel basique, après avoir été séché, est composé de $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 2\,\dot{\mathrm{H}}$, et qu'il contient 10,29 p. c. d'eau.

Il prétend, en outre, qu'il est un peu soluble dans les sels ammoniques; il a dissous dans l'acide chlorhydrique 0,939 grammes du précipité calciné, et n'en a obtenu que 0,981 grammes en précipitant la dissolution par l'ammoniaque; le reste de la chaux et de l'acide phosphorique s'est retrouvé dans la dissolution. Cette observation mérite l'attention, et doit engager à ne jamais employer l'ammoniaque comme réactif, lorsqu'il s'agit de séparer l'acide phosphorique combiné à la chaux. Du reste, les expériences de M. *Rammelsberg* prouvent aussi que le précipité qui se forme en commençant, par l'addition de l'ammoniaque, est $2\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$.

M. *Percy* (1) a dissous du phosphate calcique récemment précipité et en suspension dans l'eau, en faisant passer dans cette dernière un courant d'acide carbonique. Par l'évaporation spontanée de la dissolution claire, il a obtenu ensuite du phosphate calcique neutre en petites écailles ou tables rhomboïdales visibles au microscope. Ce sel était $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, et contenait 6 atomes d'eau, dont le sixième atome ne pouvait en être chassé que par la calcination.

M. *Woehler* n'a trouvé dans les cristaux du sel neutre que 5 atomes d'eau, dont le cinquième ne s'échappait que par la calcination (Rapp. 1845, p. 530). Il est, par conséquent, incertain si les cristaux obtenus par M. *Percy* en contenaient davantage, l'analyse ayant été faite sur 3 grains et 1/4 seulement.

M. *Laurence Smith* (2) a observé que, lorsqu'on fait digérer du carbonate calcique dans une dissolution de phosphate alcalin, il se forme du phosphate calcique et du carbonate alcalin, mais que la décomposition n'est jamais complète.

LE SILICATE CALCIQUE FAIT DE MAUVAIS VERRE. — M. *Warrington* (3)

(1) Phil. Mag., XXVI, 194.
(2) Chem. Gazette, n° 57, p. 100.
(3) Phil. Mag., XXVI, 578.

a attiré l'attention sur une supercherie dans la fabrication du verre qui peut-être n'était pas intentionnelle. Un fabricant de verre avait recommandé des bouteilles à vin vertes, qui avaient le double avantage d'être meilleur marché et de communiquer au vin la propriété de former un dépôt plus solide et de se clarifier plus complétement. Un marchand de vin qui avait employé ces bouteilles et avait trouvé son vin détérioré, s'adressa à M. *Warrington* pour en savoir la cause. Ce chimiste trouva que le verre renfermait moins de silicate alcalin, et était composé principalement de silicate calcique qui n'était pas suffisamment sursaturé d'acide silicique, d'où il résultait que le bitartrate potassique du vin enlevait de la chaux au verre, pour former une croûte de tartrate calcique et d'acide silicique qui tapissait le verre, et qui, lorsqu'on l'enlevait, mettait à découvert un verre trouble et rongé. L'acide sulfurique étendu qu'on a versé dans ces bouteilles les a rongées au point d'y faire trou et de s'écouler. Pour pouvoir comparer la composition du verre de ces bouteilles avec celui des bouteilles ordinaires, je produirai ici les analyses de l'un et de l'autre :

	Verre à base de chaux.	Verre ordinaire.
Acide silicique. . . .	49,00	59,00
Chaux	24,75	19,90
Potasse	7,25	1,70
Soude	2,00	10,00
Oxyde ferrique . . .	10,10	7,09
Alumine.	4,10	1,20
Magnésie.	2,00	0,50
	99,20	99,39

Cuivrate calcique. — M. *Crum* (1) prépare le cuivrate calcique en précipitant à 0° une dissolution de nitrate cuivrique par une dissolution d'hypochlorite calcique préalablement sursaturée d'hydrate calcique. Il se forme un précipité vert bleuâtre et une dissolution bleue, qui changent de couleur lorsque le mélange revient à la température ordinaire. Le précipité devient pourpre et passe au noir, et la liqueur aussi. L'acide hypochloreux se décompose et dégage de l'oxygène. Au bout de vingt-quatre heures, le cuivrate calcique est entièrement déposé sous la forme de grains pesants presque noirs, que l'on sépare de la liqueur par la décantation et qu'on lave dans le même verre avec de l'eau de chaux froide. Ce sel est composé de $Ca\,\dddot{Cu}$ (Comp., p. 104). Quand on le broie dans un mortier avec de l'eau de chaux, il se réduit en poudre rose ; il présente la même couleur dans la liqueur, où il se forme, avant de se déposer en

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 214.

grains cristallins. On ne peut pas le sécher, pas même dans le vide sur de l'acide sulfurique, sans que l'acide cuivrique se détruise. En contact avec les acides, il dégage de l'oxygène en s'y dissolvant, et en se desséchant à l'air, il se convertit en un mélange de carbonate calcique et de carbonate cuivrique. Le vase dans lequel on prépare ce sel se recouvre intérieurement d'une pellicule rose qui y adhère fortement, mais qui se décompose aussi par la dessiccation.

COMBINAISON D'HYPEROXYDE PLOMBIQUE ET DE CHAUX. — On obtient le plombate calcique de la même manière ; mais on peut employer la chaleur, et il faut faire digérer le précipité à plusieurs reprises avec de nouvelles portions d'hypochlorite calcique. Ce sel est blanc tirant sur le brun. L'acide nitrique en extrait la chaux et laisse l'hyperoxyde noir et cristallin.

SELS MAGNÉSIQUES. — EAU DE CRISTALLISATION DE CES SELS. — M. *Millon* (1) a examiné avec une grande exactitude la quantité d'eau que contiennent les sels magnésiques et les altérations qu'ils éprouvent par la chaleur. Il a décrit d'une manière très détaillée la marche qu'il a suivie dans ces déterminations ; mais je me bornerai à retracer les résultats.

Le *chlorure magnésique* cristallise, d'après M. *Graham*, avec 6 atomes d'eau de cristallisation. M. *Millon* a toujours obtenu 1/2 atome d'eau de plus, c'est-à-dire $2\,\text{Mg}\,\text{Gl} + 13\,\dot{\text{H}}$. Les cristaux s'effleurissent dans l'exsiccateur et se réduisent à $\text{Mg}\,\text{Gl} + 5\,\dot{\text{H}}$. A 280°, le sel devient basique $= 2\,\text{Mg}\,\text{Gl} + \dot{\text{Mg}}\,\dot{\text{H}}$. A une température plus élevée, que le thermomètre n'indique plus, il se convertit en $\text{Mg}\,\text{Gl} + 2\,\dot{\text{Mg}}$. Cette dernière combinaison exige une calcination très prolongée pour éprouver une décomposition ultérieure.

Le *sulfate magnésique* renferme, comme l'on sait, 7 atomes d'eau de cristallisation. A 40°, dans une atmosphère saturée d'humidité, il perd 2 atomes d'eau, et devient $\dot{\text{Mg}}\,\dddot{\text{S}} + 5\,\dot{\text{H}}$; mais dans l'air sec il perd, entre 30° et 35°, jusqu'à 5 atomes d'eau, et donne $\dot{\text{Mg}}\,\dddot{\text{S}} + 2\,\dot{\text{H}}$. Cette transformation exige plusieurs semaines. A une température de 110 à 115°, il se convertit en $2\,\dot{\text{Mg}}\,\dddot{\text{S}} + 3\,\dot{\text{H}}$; entre 140 à 150°, il devient $\dot{\text{Mg}}\,\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}$, et le dernier atome d'eau s'échappe à 200°.

Le *nitrate magnésique* renferme, d'après M. *Graham*, 6 atomes d'eau de cristallisation. A 100°, il en perd 2 atomes, et devient $\dot{\text{Mg}}\,\ddot{\text{N}} + 4\,\dot{\text{H}}$. M. *Graham* avait indiqué que ce sel laissait à 250° un résidu contenant $\dot{\text{Mg}}\,\ddot{\text{N}} + \dot{\text{H}}$; Mais M. *Millon* n'a pas confirmé cette donnée. Il a

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 129.

trouvé que ce sel commence à 100° à perdre de l'acide nitrique, et que si on le maintient à 250° tant qu'il perd de son poids, il reste finalement, au bout de trois jours, $\dot{Mg}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\,\dot{Mg}\,\dot{\bar{H}} + 3\,\dot{\bar{H}}$.

Le *carbonate magnésique*, qui cristallise d'une dissolution de bicarbonate, renferme $\dot{Mg}\,\ddot{C} + 4\,\dot{\bar{H}}$. Dans l'air sec, il perd de l'eau, et se convertit peu à peu en $2\,\dot{Mg}\,\ddot{C} + 5\,\dot{\bar{H}}$. Quand on soumet ce sel ensuite à une température supérieure, on ne trouve pas de combinaison déterminée avant 280°, à laquelle le sel est composé de $2\,\dot{Mg}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\dot{\bar{H}}$.

Chlorure magnésico-sodique. — M. *Poggiale* (1) a préparé un sel double de chlorure magnésique avec le chlorure sodique, qui renferme $Na\,\bar{Cl} + 2\,Mg\,\bar{Cl} + 2\,\dot{\bar{H}}$. La description de ce sel n'a pas été publiée.

Phosphate magnésique. — M. *Rammelsberg* (2) a étudié le phosphate magnésique. Le précipité qu'on obtient quand on mélange des dissolutions moyennement concentrées de sulfate magnésique et de phosphate sodique renferme, après les lavages et la dessiccation à l'air, $\dot{Mg}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 7\,\dot{\bar{H}}$. L'eau-mère dépose après la filtration les cristaux de phosphate magnésique qu'on connaît, qui contiennent 15 atomes d'eau de cristallisation, et qui passent par la dessiccation à 100° à l'état du sel précédent, à 7 atomes d'eau. M. *Rammelsberg* a trouvé, ainsi que M. *Schaffner* (Rapport 1845, p. 149), que le sel neutre se convertit par l'ébullition dans l'eau en sel basique $\dot{Mg}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$; mais il n'a trouvé que 5 atomes d'eau dans ce sel séché à l'air, tandis que M. *Schaffner* en avait trouvé 7 atomes, dont 5 atomes s'échappaient à 180°, et 2 atomes à la chaleur rouge. Lequel des deux a raison? L'un d'eux a dû commettre une erreur, car ils ont préparé ce sel chacun de la même manière.

Dans ce qui précède, page 71, j'ai décrit la méthode de M. *Grégory* pour préparer, au moyen d'os calcinés, de l'acide phosphorique exempt de magnésie, et qui repose sur l'existence d'un phosphate magnésique insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. On obtient ce sel en dissolvant du phosphate magnésique dans de l'acide phosphorique en grand excès, évaporant la dissolution, et chauffant ensuite pendant quelque temps à 315°, température à laquelle l'acide phosphorique commence à se volatiliser dans un creuset ouvert. Lorsqu'on reprend ensuite l'acide par l'eau, cette dernière dissout de l'acide phosphorique exempt de magnésie, et il reste un sel magnésique qui est insoluble dans l'eau, dans l'acide phosphorique, dans l'acide chlorhydrique, dans l'eau régale et

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 330.
(2) Pogg. Ann., lxiv, 259.



dans l'ammoniaque caustique. Après avoir été lavé et desséché, il présente une poudre blanche qui a un éclat soyeux, et qui est anhydre. L'analyse de cette poudre par la fusion avec le carbonate sodique a conduit à la formule $2\,\dot{\mathrm{Mg}} + 3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} = \dot{\mathrm{Mg}}^2\,{}^{c}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$.

La composition de ce sel est une énigme pour ceux qui considèrent le soi-disant acide métaphosphorique comme un acide particulier qui ne sature qu'un atome de base ; car l'acide métaphosphorique sature dans ce cas 1 1/2 atome de base. Si, au contraire, on considère l'acide métaphosphorique (d'une manière analogue à l'acide tartrique) comme une combinaison d'acide ^{b}phosphorique avec de l'acide phosphorique anhydre incapable de se combiner avec les bases, c'est-à-dire faisant fonction de copule de l'acide ^{b}phosphorique, on peut expliquer la composition de ce sel aussi facilement que celles d'autres sels, où l'acide ^{b}phosphorique et sa copule se trouvent dans d'autres proportions.

PHOSPHATE MAGNÉSICO-AMMONIQUE. — M. *Frésenius* (1) a fait un travail très important sur le phosphate magnésico-ammonique. On sait qu'on a utilisé ce sel pendant quelque temps dans les analyses chimiques, pour déterminer soit l'acide phosphorique, soit la magnésie, et qu'on a fini par l'abandonner, parce qu'il se dissolvait pendant les lavages. Lorsqu'ensuite on le précipitait de l'eau de lavage par un mélange de phosphate alcalin et d'ammoniaque caustique, on croyait que la présence du phosphate alcalin le rendait insoluble. M. *Frésenius* a montré que l'ammoniaque précipite ce sel complétement, lors même qu'il ne reste plus de phosphate en dissolution dans la liqueur, et que c'est la présence de l'ammoniaque qui le rend insoluble, de sorte qu'on peut le laver avec de l'eau alcalinisée par de l'ammoniaque.

Il a déterminé par des expériences que ce sel exige 15293 parties d'eau pure pour se dissoudre, tandis qu'il ne s'en dissout que $\frac{1}{45000}$ dans l'eau ammoniacalisée ; on peut donc le laver complétement dans ce mélange, sans que la perte influe sensiblement sur le résultat calculé de l'acide phosphorique ou de la magnésie. Il aurait été important de savoir aussi dans quelle proportion la solubilité diminue dans de l'eau qui contiendrait des proportions de plus en plus fortes d'ammoniaque ; mais M. *Frésenius* n'a pas même indiqué la quantité d'ammoniaque que l'eau doit contenir pour ne dissoudre que $\frac{1}{45000}$ de ce sel.

Une dissolution de 1 partie de sel ammoniac dans 5 parties d'eau en dissout $\frac{1}{7548}$, et dans 7 parties d'eau mélangée avec de l'ammoniaque, seulement $\frac{1}{15627}$.

M. *Frésenius* a cherché à utiliser cette propriété pour l'analyse du sulfate magnésique et du phosphate sodique. Deux analyses du premier sel

(1) Ann. der Chem. und Pharm., 55, 109.

lui ont fourni 34,06 et 34,02 p. 100 de magnésie. Le phosphate sodique, cristallisé a donné 19,90 et 19,87 p. 100 d'acide phosphorique ; le calcul en suppose 19,91. M. *Frésenius* a par conséquent le mérite de nous avoir procuré, pour la détermination quantitative de l'acide phosphorique et de la magnésie, une méthode d'une exactitude bien supérieure à celle que nous avions auparavant.

Pour se rendre compte du degré de précision qu'on peut atteindre en analysant une combinaison qui contient de l'oxyde ferrique et de l'alumine en même temps que de l'acide phosphorique, il a dissous dans l'eau un poids connu d'acide phosphorique, et a ajouté ensuite du chlorure ferrique, de l'alun, de l'acide tartrique, et enfin de l'ammoniaque en quantité convenable pour redissoudre le précipité qui se forme au commencement. Cela posé, il a précipité cette dissolution par du sulfate magnésique, et lavé le précipité jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau ammoniacalisée qui traversait le filtre ne laissât plus de résidu par l'évaporation sur une lame de platine propre. Le précipité avait une faible teinte jaunâtre après les lavages, et devenait noirâtre à la calcination, par la présence d'un peu de charbon de l'acide tartrique. Le précipité de phosphate magnésique avait entraîné avec lui un peu d'oxyde ferrique et d'alumine ; après la calcination, l'acide phosphorique correspondait à 20,14 p. 100, tandis qu'il aurait dû ne monter qu'à 19,91. L'erreur est donc moins considérable que celle qu'on commet lorsqu'on sépare l'acide phosphorique de l'alumine et de l'oxyde ferrique par les détours ordinaires.

SELS ALUMINIQUES. — ALUN DE LITHINE. — M. *Kastner* (1) a fait remarquer qu'un mélange de sulfate lithique et de sulfate aluminique, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée, dépose un alun en cristaux octaédriques.

PHOSPHATE ALUMINIQUE. — M. *Rammelsberg* (2) a examiné le phosphate aluminique, que le phosphate sodique précipite d'une dissolution d'alun. La dissolution devient fortement acide, le précipité est basique, et contient $\dddot{Al}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$ ($= \dddot{Al}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + \dddot{Al}$) combiné avec de l'eau : 9 atomes après la dessiccation à l'air, et 6 atomes après la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique. Le sel contient dans le premier cas 39,75 p. 100 d'eau, et dans le second 30,54 p. 100. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide chlorhydrique, et qu'on précipite la dissolution par l'ammoniaque, on obtient un précipité encore plus basique $\dddot{Al}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3$ ($= \dddot{Al}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + 2\,\dddot{Al}$), qui, après la dessiccation à l'air, est $\dddot{Al}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + 18\,\dot{H}$, et après avoir été séché à 100°, est $\dddot{Al}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3$

(1) Archiv der Pharm., XLIV, 10.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 407.

$+ 15\dot{\bar{H}}$. On obtient la même combinaison basique quand on fait bouillir la précédente dans du carbonate potassique.

PHOSPHATE ALUMINICO-LITHIQUE. — M. *Rammelsberg* (1) a aussi essayé d'analyser le sel double basique qui se précipite d'une dissolution de phosphate aluminique dans la potasse, par l'addition d'un sel lithique. Le résultat de l'analyse a conduit à la formule $2\dot{L}^3\ddot{\dddot{\bar{P}}} + \dddot{\bar{A}}l^6\ddot{\dddot{\bar{P}}} + 30\dot{\bar{H}}$, mais pas d'une manière satisfaisante; car il manquait 2 p. 100 de lithine pour que le résultat correspondît exactement à cette formule. Il est probable que le sel qui a été analysé était un mélange de deux sels. Il faudrait essayer de verser une dissolution de potasse saturée de phosphate aluminique dans une dissolution de chlorure lithique, et inversement cette dernière dans la première; si l'hydrate potassique n'est pas saturé, il influe sur le précipité.

OUTREMER. — M. *Brunner* (2) a fait des expériences sur la composition rationnelle de la belle combinaison bleue que nous appelons outremer. Anciennement on préparait cette couleur au moyen du lapis lazuli; M. *C.-G. Gmelin* a donné le premier une indication précise pour la préparer artificiellement, et maintenant on en fabrique d'une très grande beauté, soit en France, soit en Allemagne, à Nuremberg chez MM. Leykauff et Heine, et à Wermelskirchen chez M. Leverkus.

M. *Brunner* a procédé de la manière suivante : 70 p. de sable quartzeux pur, 240 p. d'alun (réduit par la calcination en masse poreuse, et calculé comme étant anhydre d'après un essai préliminaire), 48 p. de poussière de charbon de bois, 144 p. de fleur de soufre et 240 p. de carbonate sodique anhydre ont été pulvérisées, mélangées et broyées dans un tonneau au moyen de grosse grenaille de fer, et enfin tamisées dans un tamis de crin pour séparer la grenaille. L'uniformité de la couleur dépend principalement de la perfection du mélange. On introduit ce mélange dans un creuset de terre, on lute le couvercle et l'on chauffe la masse le plus vite possible au rouge, sans donner toutefois une trop forte chaleur, qui ferait entrer quelques parties en demi-fusion. On continue à maintenir le creuset en incandescence pendant une demi-heure. Lorsque l'opération a été bien conduite, on obtient après le refroidissement une masse qui est en partie verdâtre, en partie jaune-rougeâtre, qui n'est pas cohérente et qui se détache facilement du creuset. Quand ensuite on l'arrose avec de l'eau dans une capsule, elle se réduit en poudre vert-bleuâtre, et la dissolution qui surnage contient du sulfure alcalin; on filtre et on lave la poudre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus hé-

(1) Pogg. Ann., LXIV, 271.
(2) Mémoire lu à la Société des Sciences naturelles, à Berne, en janv. 1845.

patique. Après l'avoir séchée, on la mélange avec un poids égal de soufre et 1 1/2 fois son poids de carbonate sodique anhydre, on chauffe le mélange comme plus haut, et on lave la masse calcinée. Cela posé, on soumet la poudre encore une fois au même traitement, on lave la poudre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore plus les sels plombiques, puis on la passe au tamis de soie pour en séparer les parties agglomérées.

La dernière opération consiste à étendre sur une plaque de fer une couche d'une ligne d'épaisseur de soufre sublimé pur, à tamiser par dessus une couche égale ou un peu plus épaisse de la poudre, à chauffer la plaque de fer de manière que le soufre s'allume, et à chasser ainsi tout le soufre à la température la plus basse possible. Après avoir répété cette opération encore trois ou quatre fois en pulvérisant la masse après chaque opération, la poudre devient plus légère et acquiert la couleur désirée. Les matériaux employés fournissent à peu près 160 p. d'outremer, dont 16 p. sont dues au traitement par le soufre. Cette augmentation de poids est du soufre et de l'oxygène.

M. *Brunner* a analysé cette préparation avant et après le traitement par le soufre.

	Avant.	Après.
Acide silicique . . .	35,841	32,544
Alumine	27,821	25,255
Chaux	2,619	2,377
Oxyde ferrique . . .	2,475	2,246
Soude	18,629	16,910
Soufre	5,193	11,629
Oxygène (perte). . .	7,422	9,039

Le sodium, le soufre et l'oxygène s'y trouvent dans les proportions nécessaires pour former 20,157 de sulfate sodique et 17,421 de sulfure sodique $\acute{Na}$. Quand la couleur a acquis sa plus grande intensité, le poids n'augmente plus par un nouveau traitement par le soufre, et elle perd de son poids et pâlit par la calcination sans soufre.

L'acide silicique, l'alumine, la soude, l'acide sulfurique et le soufre paraissent être les éléments essentiels de cette combinaison ; cependant la composition rationnelle de la combinaison bleue est encore une énigme.

M. *Brunner* a remarqué que si l'on emploie de la potasse au lieu de la soude, on obtient une combinaison analogue, mais incolore. Le fer n'a aucune influence sur la couleur, car M. *Brunner* a obtenu une couleur également riche en employant des matériaux qui avaient été privés de fer avec le plus grand soin ; la chaux est un élément fortuit, dont la quantité peut être augmentée ou diminuée sans entraîner un changement.

M. *Prückner* (1) a publié une description détaillée de la préparation en grand de l'outremer. La méthode qu'il indique diffère de celle de M. *Brunner*. Il envisage le fer comme un élément essentiel, et emploie du sulfate ferreux dans la préparation. Il commence par se procurer du sulfure sodique en chauffant au rouge 100 p. de sulfate sodique avec 33 p. de poussière de charbon, et y ajoute 10 p. d'hydrate calcique, qu'il envisage aussi comme indispensable. Il dissout ensuite le sulfure sodique dans l'eau, le sature de soufre, évapore dans un vase de fer jusqu'à consistance de sirop, 1,2 D, ajoute sur 100 p. de sirop 25 p. de terre à porcelaine et 1/2 p. de sulfate ferreux, mélange le tout intimement, évapore à siccité, et calcine la masse pendant une heure, dans un fourneau à moufle, à une chaleur rouge modérée. Après cela, il fait bouillir la masse avec de l'eau pour enlever tout le foie de soufre, et la remet ensuite dans la moufle pendant deux ou trois quarts d'heure. Pendant cette opération, elle acquiert la couleur bleue désirée, et il n'y a plus qu'à la laisser refroidir et la réduire en poudre fine par la trituration et la lévigation.

SELS MÉTALLIQUES. — CYANURE FERROSO-POTASSIQUE. — Dans le Rapport 1842, p. 82, j'ai rendu compte d'une observation de M. *Liebig* relative à la masse qu'on obtient par la calcination d'un mélange de potasse, de charbon nitrogéné et de grenaille de fer : cette masse ne renferme point de cyanure de fer, qui se décompose à cette température ; mais elle contient du cyanure potassique, que l'alcool dissout quand on épuise la masse calcinée par ce liquide. M. *Runge* (2) a réfuté cette donnée, qu'il a trouvée inexacte. Il a fondu, dans sa fabrique de produits chimiques, 400 liv. de carbonate potassique avec 400 liv. de charbon de corne et 10 liv. de fer, pulvérisé la masse fondue, jeté la poudre sur du papier à filtre, et l'a épuisée avec de l'esprit-de-vin. La liqueur qui passait se séparait en deux couches qui ne se mélangeaient pas. La couche la plus pesante était une dissolution de carbonate potassique dans l'eau, que ce sel avait enlevée à l'esprit-de-vin, et la couche légère était plus riche en esprit-de-vin et ne contenait que très peu de cyanure potassique. La masse épuisée par l'esprit-de-vin a été reprise ensuite par l'eau bouillante, et a fourni la quantité de cyanure ferroso-potassique qu'on avait calculé devoir obtenir par cette opération.

M. *Schœnbein* (3) a signalé qu'une dissolution de cyanure ferroso-potassique absorbe l'ozone avec la même facilité que le chlore, et en est convertie en cyanure ferrico-potassique qui cristallise par l'évaporation. On obtient la même combinaison en traitant le cyanure jaune ordinaire par l'hyperoxyde plombique ou par l'hyperoxyde manganique.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 257.
(2) Pogg. Ann., LXVI, 95.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXV, 185.

M. *Boudet* (1) a fait la remarque curieuse que si l'on mélange le cyanure ferrico-potassique avec de la potasse libre, il joue le rôle d'un corps oxydant puissant en vertu de la tendance du cyanogène à quitter le cyanure ferrique qui se convertit en cyanure ferreux, et que tandis que la potasse se convertit en cyanure potassique, l'oxygène de la potasse suroxyde l'oxyde manganeux et le fait passer à l'état d'hyperoxyde manganique qui, si l'on opère en grand, peut s'obtenir par cette opération à l'état cristallisé. Il n'est, du reste, pas aisé de distinguer, d'après les données de M. *Boudet*, si ce qu'il appelle hyperoxyde de manganèse est réellement l'hyperoxyde, ou bien si c'est simplement l'oxyde, ou même l'oxyde manganoso-manganique.

On obtient pour la même raison des oxydes supérieurs quand on traite les oxydes niccolique, cobaltique, stanneux ou plombique, par un mélange de cyanure ferrico-potassique et de potasse; mais il est nécessaire d'avoir recours à la chaleur. L'oxyde chromique, qui est encore en suspension dans l'hydrate potassique avec lequel on l'a précipité, qu'on mélange avec du cyanure ferrico-potassique, se convertit à l'aide de la chaleur en chromate potassique, et ramène le cyanure double à l'état de cyanure ferroso-potassique. Il prétend même qu'avec le soufre on obtient ainsi du sulfate potassique. Les oxydes aurique et argentique produisent une autre réaction. Le métal se combine avec le cyanogène pour former un sel double avec le cyanure potassique, et le fer se combine avec l'oxygène de ces oxydes et se précipite à l'état d'oxyde ferrique. L'acide sulfureux et les sulfites, ainsi que les autres acides et sels du même genre, se convertissent en acide sulfurique et sulfates aux dépens de l'oxygène de la potasse qui se combine avec le cyanogène du cyanure ferrique, qui est ramené à l'état de cyanure ferreux. Ces résultats sont très remarquables.

SULFATE FERRIQUE. — M. *Barreswil* (2) a observé que le sulfate ferrique qui, sous l'influence de la chaleur, a passé à l'état de la modification insoluble, redevient soluble dans l'eau quand on ajoute une très petite quantité de sulfate ferreux à l'eau, tout comme le chloride chromique sublimé redevient soluble par une addition de chlorure chromique.

PHOSPHATE FERRIQUE. — M. *Wittstein* (3) et M. *Rammelsberg* (4) ont fait des recherches sur les phosphates ferreux et ferrique. Celles de M. *Wittstein* surtout sont très circonstanciées. Leurs résultats s'accordent généralement.

M. *Rammelsberg* a trouvé que le précipité blanc que le phosphate so-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 439.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 431.
(3) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 145; XLI, 32.
(4) Pogg. Ann., LXIV, 414.

dique produit dans le sulfate ferreux est du phosphate ferreux basique, $\dot{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}$, et que la dissolution devient acide. Ce précipité devient bleu à l'air et renferme alors $2\dot{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}} + \dddot{\bar{Fe}}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^2 + 24\dot{\bar{H}}$; ces 24 at. d'eau correspondent à 22,56 p. 100 d'eau.

Le précipité blanc qui se forme quand on précipite des sels ferriques par du phosphate sodique est $\dddot{\bar{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}$, et renferme, après la dessiccation dans le vide, 4 at. ou 19,21 p. 100 d'eau. Il perd cette eau à la chaleur rouge, et devient brun. On peut représenter la composition du sel hydraté par $\dddot{\bar{Fe}}{}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^3 + \dddot{\bar{Fe}}\dot{\bar{H}}^3 + 9\dot{\bar{H}}$. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide chlorhydrique, et qu'on mélange la dissolution avec de l'ammoniaque caustique, il se forme un précipité gélatineux $\dddot{\bar{Fe}}{}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^2 + 16\dot{\bar{H}}$, qui renferme 27,34 p. 100 d'eau. Ce sel peut être représenté par la formule $2\dddot{\bar{Fe}}{}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^3 + 5\dddot{\bar{Fe}}\dot{\bar{H}}^3 + 33\dot{\bar{H}}$.

Quand on fait bouillir ce sel ou le sel précédent dans une dissolution de potasse, cette dernière n'extrait qu'une partie de l'acide phosphorique, et le résidu, d'après M. *Rammelsberg*, est composé de $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}} + 15\dddot{\bar{Fe}}$, et ne renferme que 5,68 p. 100 d'acide phosphorique.

M. *Wittstein* est entré dans beaucoup plus de détails. Il a trouvé que le précipité de phosphate ferreux est $\dot{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}} + 8\dot{\bar{H}}$, qu'il s'oxyde à l'air et donne naissance à des combinaisons qui renferment des proportions variables d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, que la quantité d'eau primitive ne change pas, et qu'à l'aide de la chaleur il peut se convertir en $\dddot{\bar{Fe}}{}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^2 + 16\dot{\bar{H}}$, si le sel ne se dessèche pas auparavant. Dans la combinaison bleue, 2 at. de sel ferreux basique conservent l'état primitif, et les 2 autres atomes passent à l'état de $\dddot{\bar{Fe}}{}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}}{}^2$. Ces résultats s'accordent entièrement avec ceux de M. *Rammelsberg*.

M. *Wittstein* a fait remarquer que pour être sûr d'obtenir la combinaison bleue, ce qui ne lui a jamais réussi en précipitant directement des mélanges de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, il faut précipiter une dissolution de 2 poids atomiques de sulfate ferreux par 1 p. at. de phosphate sodique (les mêmes proportions que M. *Rammelsberg* a employées), filtrer immédiatement le précipité, le laver, et le faire sécher à l'air. Pendant cette opération, une partie du sel ferreux reste dissoute dans la liqueur et s'en sépare ensuite sous forme d'un précipité blanc qui est $\dddot{\bar{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}} + 8\dot{\bar{H}}$, et qui à 100° perd la moitié de l'eau qu'il contient, $=$ $\dddot{\bar{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{P}}} + 4\dot{\bar{H}}$.

Si l'on précipite 2 p. at. de sulfate ferreux par 1 1/2 p. at. de phosphate sodique, le fer se précipite presque entièrement ; mais le précipité, au lieu de devenir bleu à l'air, devient d'un gris verdâtre sale et renferme plus de 1 at. du sel ferrique basique sur 2 at. du sel ferreux basique.

M. *Wittstein* a analysé plusieurs précipités; il a trouvé que ce précipité contient plus de 3 at. d'oxyde ferreux sur 1 at. d'acide phosphorique, et que le précipité gris-verdâtre contient un sel ferrique basique, $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{2}\,\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}$.

Ce dernier sel est celui qui se forme lorsqu'on précipite la dissolution de $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\,\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}$ dans l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque caustique, qu'on fait digérer le précipité dans l'ammoniaque en excès, et qu'on le lave. La liqueur ne renferme pas trace de fer, mais si après la filtration on prolonge le lavage, l'eau qui passe est colorée en jaune et produit une faible réaction de fer. L'eau de lavage entraîne encore longtemps de l'acide phosphorique, et il faut prolonger beaucoup le lavage avant qu'elle ne dissolve plus rien. Quand cette époque est arrivée, le sel qui reste sur le filtre est composé de $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{2}\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}} = \overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{2}\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}^{3} + 4\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}$.

M. *Wittstein* a trouvé pour le précipité que forme le phosphate sodique dans le sulfate ferrique la même composition que M. *Rammelsberg ;* mais il renferme 8 at. d'eau quand il a été séché à l'air. Contrairement à M. *Rammelsberg*, il a trouvé que ce sel reste incolore après la calcination, pourvu qu'on n'ait pas employé assez de phosphate sodique pour précipiter tout le fer. En précipitant 61,5 gr. de sulfate ferrique par 60 gr. de phosphate sodique, il a obtenu un précipité composé de $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{4}\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}^{3} + 27\,\dot{\mathrm{H}} = \overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{2}\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}^{3} + 2\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\dot{\mathrm{H}}^{3} + 21\dot{\mathrm{H}}$, et qui est devenu brun par la calcination. En rajoutant du phosphate sodique à la dissolution filtrée, il a de nouveau obtenu la combinaison $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\,\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}} + 8\dot{\mathrm{H}}$.

MM. *Frésenius* et *Will* (1) dans un mémoire sur l'analyse des cendres, ont indiqué que le phosphate ferrique que précipite le phosphate alcalin d'une dissolution fortement acidulée par l'acide acétique, est du phosphate ferrique neutre, $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}^{2}\,\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}^{3}$. M. *Wittstein*, en suivant la même méthode de préparation, n'a pu obtenir autre chose que $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\,\overset{\therefore}{\bar{\mathrm{P}}}$, et il a encore obtenu la même combinaison en précipitant une dissolution d'acide phosphorique par une dissolution d'acétate ferrique, en ayant soin de ne pas précipiter tout l'acide phosphorique. En faisant digérer cette combinaison dans de l'acétate ferrique, ce dernier dissolvait 1 atome d'oxyde ferrique

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 379.

sur 3 atomes de précipité, et la convertissait en $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}{}^4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 = \overset{\cdots}{\overline{Fe}}{}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + 2\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$, qui est jaune d'ocre, et qui devient brun par la calcination. C'est la même combinaison que celle qu'on obtient directement en mélangeant des poids atomiques à peu près égaux de sulfate ferrique et de phosphate sodique.

M. *Wittstein* a obtenu une combinaison insoluble, en mélangeant de l'acide phosphorique et de l'acétate ferrique en proportions convenables pour former le sel neutre $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}{}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3$, évaporant à siccité, et chauffant au rouge. Ce précipité est d'une autre nature; c'est du ^{b}phosphate ferrique, qui n'est par conséquent pas comparable aux combinaisons précédentes. Il aurait été intéressant d'examiner aussi les précipités que les sels de fer produisent avec le ^{b}phosphate sodique.

M. *Wittstein* croit que la combinaison que M. *Rammelsberg* a traitée par l'hydrate potassique et analysée renferme de la potasse outre l'acide phosphorique et l'oxyde ferrique, et n'envisage pas la formule de M. *Rammelsberg* comme exacte. Il est vrai que ce dernier n'a déterminé que l'oxyde ferrique, et a supposé que le reste était de l'acide phosphorique.

CARBONATE FERREUX. — M. *Stein* (1) prépare de la manière suivante le carbonate ferreux qu'on emploie en pharmacie. On introduit dans un flacon une dissolution de 5 onces et 3 drachmes de sulfate ferreux cristallisé, et exempt d'oxyde ferrique, dans de l'eau bouillie; on achève de remplir le flacon avec une dissolution bouillante de 6 1/2 onces de carbonate sodique, et l'on bouche le flacon. Le précipité est assez pesant, et ne tarde pas à se tasser. On lave ensuite le précipité, en soutirant la dissolution à l'aide d'un siphon, et en la remplaçant à plusieurs reprises par de l'eau bouillie froide, en ayant soin de ne pas laisser d'air dans le flacon; puis on l'exprime fortement, et on le sèche à une douce chaleur dans un courant d'acide carbonique qui passe préalablement dans de l'acide sulfurique. Quand il est sec, il est blanc, et se conserve sans s'altérer.

M. *Dœbereiner* (2) a proposé d'employer en pharmacie le carbonate ferreux natif, pulvérisé et lévigé, qui est beaucoup moins dispendieux.

SILICATE MANGANOSO-FERREUX. — M. de *Moro* (3) a analysé un silicate cristallisé par voie sèche, dans une fonderie de canons, à Vienne, qui s'était déposé par le refroidissement, sur la masse de fer fondue, en milliers de petits cristaux grisâtres, et bruns noirâtres sur les faces de clivage. La pesanteur spécifique des cristaux était 4,03, et la dureté 5 1/2

(1) Archiv der Pharm., XLI, 24.
(2) Archiv der Pharm., XLIII, 11.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 354.

à 6. Ils étaient composés de $\dot{Mn}^3 \dddot{Si} + 3 \dot{Fe}^2 \dddot{Si}$; une petite fraction de l'oxyde ferreux du dernier terme était remplacée par de la magnésie.

Arséniate cuivrique ammoniacal. — M. *Damour* (1) a remarqué que si, dans une dissolution où l'on a précipité de l'arséniate cuivrique, l'on ajoute de l'ammoniaque caustique, de manière à redissoudre le précipité, et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, elle dépose de petits cristaux bleus brillants qui renferment $\dot{Cu}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{As}} + 3 \bar{N} H^3 + 4 \dot{\bar{H}}$. Ils se conservent à l'air sans altération, ne sont pas décomposés par la lumière du soleil, et dégagent à 300° de l'eau et de l'ammoniaque. A une température supérieure, l'acide se réduit en acide arsénieux qui sublime.

Sels doubles du chlorure stanneux. — M. *Poggiale* (2) a montré que le chlorure stanneux se combine avec les chlorures alcalins et avec les chlorures des terres alcalines.

La combinaison potassique présente de longues aiguilles, composées de $2 K \bar{Gl} + Sn \bar{Gl} + 3 \dot{\bar{H}}$. Celle avec le chlorure ammonique cristallise aussi en aiguilles groupées en faisceaux, qui ne s'altèrent pas à l'air, mais que l'eau décompose ; elle est composée de $2 Am \bar{Gl} + Sn \bar{Gl} + 3 \dot{\bar{H}}$.

Les combinaisons barytiques et strontiques ne contiennent que 1 atome du chlorure le plus électro-positif, mais 4 atomes d'eau, ainsi que l'indique la formule $Ba \bar{Gl} + Sn \bar{Gl} + 4 \dot{\bar{H}}$.

Iodure plombique. — Il a aussi préparé quelques iodures plombiques doubles qui n'étaient pas connus auparavant.

Le sel double avec l'iodure sodique cristallise en paillettes brillantes, par le refroidissement du mélange des dissolutions bouillantes des deux sels. Il est composé de $Na \bar{I} + 2 Pb \bar{I}$.

On obtient un sel double avec le chlorure plombique, en saturant une dissolution bouillante de sel ammoniac par de l'iodure plombique ; par le refroidissement, elle dépose des aiguilles jaunes, composées de $Pb \bar{I} + 2 Pb \bar{Gl}$.

L'eau-mère refroidie produit par l'évaporation un autre sel double sous forme de végétations blanches et soyeuses, composées de $Am \bar{Gl} + Pb \bar{I} + 2 \dot{\bar{H}}$. Elles deviennent jaunes à l'air, l'humidité les décompose et sépare le sel ammoniac. L'eau les décompose de la même manière.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution aqueuse d'iodure plombique avec du carbonate plombique, tant qu'il se précipite de l'iodure plombique, on obtient un sel jaune, insoluble dans l'eau, $= Pb \bar{I} + \dot{Pb} \ddot{C}$.

(1) L'Institut, n° 626, p. 459.

(2) Journ. für pr. Chem., xxxv, 329.

IODURE PLOMBIQUE BLEU. — M. *Filhol* (1) a observé que lorsqu'on fait bouillir l'iodure plombique rouge (Rapport 1844, p. 119), on obtient de l'iodure plombique bleu, qui avait été signalé auparavant, mais dont la composition était inconnue. Il renferme sur 1 équivalent d'iode 1 atome de $\dot{P}b\,\ddot{C}$.

SILICATE PLOMBIQUE AVEC SILICATE POTASSIQUE. — M. *Austrich* fabrique à Paris une espèce de diamants artificiels, qui se rapprochent des véritables diamants par l'éclat et la diversité des couleurs. D'après l'analyse de M. *Kœttigs* (2), ils sont composés de 38,8 p. 100 d'acide silicique, 53,0 d'oxyde plombique et 8,2 de potasse et de soude, avec des traces d'oxyde ferrique et d'alumine. Ils ont à peu de chose près la même composition que le strass.

ACÉTATE PLOMBIQUE BASIQUE. — M. *Schindler* (3) a fait un beau travail sur les combinaisons de l'oxyde plombique avec l'acide acétique, dans lequel il a montré que le sel basique $\dot{P}b^2\,\overline{A}c$ peut être obtenu, soit à l'état anhydre, soit avec deux proportions d'eau différentes. Il dissout 100 parties de sel neutre dans 120 parties d'eau, ajoute 60 parties d'oxyde plombique, et fait digérer dans un vase fermé, en ayant soin d'agiter de temps en temps jusqu'à ce que l'oxyde soit dissous. La dissolution claire, qu'on fait ensuite évaporer dans une atmosphère privée d'acide carbonique, se prend finalement en masse cristalline, analogue à l'acétate potassique. Elle renferme alors 2 atomes ou 6 p. 100 d'eau de cristallisation. Le sel fond entre 60 et 70°, et se dessèche ensuite en perdant 2,9 p. 100 d'eau. Après cela il ne renferme plus que 1 atome d'eau de cristallisation, qui s'échappe à 100°, et laisse le sel anhydre fondu, qui, après le refroidissement, est d'un blanc mat, analogue à la porcelaine. La dissolution alcoolique du sel anhydre dépose par l'évaporation des cristaux du sel anhydre.

CHLORURE CUIVRIQUE. — M. *Neumann* (4) a analysé le sel double de chlorure cuivrique et de chlorure ammonique, et l'a trouvé composé de $Am\text{-}Gl + Cu\text{-}Gl + 4\,\dot{H}$, formule qui y suppose 2 atomes d'eau de plus que d'autres chimistes n'en ont trouvé.

Le résidu vert insoluble qui se forme quand on traite le chlorure cuivrico-ammonique par l'eau, tant que l'eau dissout quelque chose, a aussi été analysé, et renferme $Cu\text{-}Gl + 6\dot{C}u + 9\dot{H}$. Ce chlorure cuivrique est plus basique que ceux que nous connaissions auparavant.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxv, p. 382.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxiv, 458.
(3) Archiv der Pharm., xli, 133.
(4) Buchner's Repert. Z. R., xxxvii, 304.

CYANURE CUIVREUX. — M. *Bœttger* (1) indique comme la meilleure méthode pour préparer le cyanure cuivroso-potassique soluble, 3KCy + CuCy, de faire digérer des battitures de cuivre (un mélange d'oxyde cuivrique, d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique) à une température inférieure à 86°, dans une dissolution de cyanure potassique préparée d'après le procédé de M. *Liebig*. Au bout de quatre heures, on laisse refroidir, et le cyanure double soluble cristallise, si la dissolution est suffisamment concentrée.

CHLORURES DE MERCURE.—MM. *Riegel* (2), *Boullay* (3) et *Lepage* (4) ont fait des recherches sur l'action décomposante qu'exercent une foule de substances sur le chlorure mercureux et sur le chlorure mercurique, lorsqu'ils sont mélangés avec elles; mais comme cela me mènerait trop loin d'en rendre compte ici, et qu'elles ont été faites en vue des effets que ces mélanges peuvent avoir en médecine, je dois renvoyer aux mémoires originaux.

MERCURE PRÉCIPITÉ BLANC. — M. *Krug* (5) a fait sur le précipité blanc des expériences très soignées, qui semblent prouver que l'opinion qui a été énoncée dans le Rapport 1844, p. 123, sur la composition de ce corps, n'est pas parfaitement exacte. M. *Krug* n'y a point trouvé d'oxygène, tandis que M. *Duflos* et M. *Riegel* en ont signalé. Il a remarqué, en outre, que lorsqu'on le prépare d'après les recettes pharmaceutiques, on ne l'obtient jamais d'une composition identique. Quand on précipite un mélange de sublimé corrosif et de sel ammoniac par du sesquicarbonate ammonique à + 20°, il contient 73,8 de mercure, 17,83 de chlore, et 8,47 d'ammoniaque, et la dissolution filtrée dépose ensuite sur le verre une croûte qui a la même composition. Si la précipitation s'effectue à 0°, le précipité contient 81,8 de mercure, 12,24 de chlore et 5,53 d'ammoniaque; il ne se dégage point d'acide carbonique, et la liqueur, qu'on filtre immédiatement, dépose une poudre blanche et pesante, composée de 67,20 de mercure, 22,04 de chlore et 10,76 d'ammoniaque. En précipitant le mélange à 22° par du carbonate sodique, le précipité contient 80,82 de mercure, 12,71 de chlore et 5,97 d'ammoniaque, et la dissolution filtrée dépose un précipité pesant, mais peu abondant, et qui a la même composition que celui que produit le carbonate ammonique à 20°. Quand on précipite avec le carbonate sodique à 0°, on obtient une combinaison qui contient 81,94 de mercure, 12,01 de chlore et 5,54 d'ammoniaque; la dissolution, filtrée immédiatement,

(1) Materialien zu Vorles., etc., etc., p. 123.
(2) Jahrb. für Pharm., x, 8.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 120.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 61.
(5) Archiv der Pharm., XLII, 1.

dépose une poudre blanche et pesante, renfermant 69,14 de mercure, 20,96 de chlore et 10,03 d'ammoniaque. On voit que les précipités qu'on a obtenus à 0° par le carbonate sodique et par le carbonate ammonique ont, à peu de chose près, la même composition, tandis que ceux qui se sont formés à 20° et à 22° diffèrent beaucoup.

Quand on calcule la composition de ces précipités, on trouve que celui du carbonate ammonique à 20° s'accorde autant qu'on peut le désirer avec la formule $(\text{Hg}\text{Cl} + \text{NH}^3) + (\text{Hg}\text{Cl} + \text{Hg}\text{NH}^2)$. Ceux produits par les deux réactifs à 0° coïncident assez bien avec la formule $\text{Hg}\text{Cl} + \text{Hg}\text{NH}^2$, qui est la combinaison amido-basique de M. *Kane;* enfin les poudres pesantes qui se déposent pendant le repos des dissolutions s'accordent avec la formule $\text{Hg}\text{Cl} + \text{NH}^3$, qui est celle du chlorure mercurique ammoniacal, découvert par M. *Mitscherlich.* La formation de cette dernière combinaison est due à l'influence de l'acide carbonique. M. *Krug* a mélangé 1 p. de chlorure mercurique amido-basique (de M. *Kane*) avec une dissolution de 1 p. de sel ammoniac dans 120 p. d'eau, puis il y a fait passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que la poudre fût entièrement dissoute, et il a fait évaporer la dissolution à une douce chaleur. Il a obtenu ainsi une croûte cristalline qui possédait toutes les propriétés et la composition de la croûte qui s'était déposée des dissolutions mentionnées plus haut, après la filtration. En mélangeant une dissolution de chlorure mercurique avec du bicarbonate potassique, il a obtenu un précipité cristallin d'un rouge intense; mais il restait une proportion considérable d'oxyde mercurique dans la dissolution, dans laquelle le sel ammoniac a produit ensuite un précipité cristallin composé de $\text{Hg}\text{Cl} + \text{NH}^3$, et la poudre rouge, qui était $\text{Hg}\text{Cl} + 3\dot{\text{Hg}}$, a donné lieu à la même combinaison quand il l'a arrosée avec du sel ammoniac.

Ces expériences sont très intéressantes, et prouvent que l'étude du *mercurius præcipitatus albus* des pharmaciens n'est point encore complète. Je dois ajouter que les analyses de M. *Krug* ont été répétées un grand nombre de fois pour chaque combinaison, et que les résultats n'ont présenté que les petites variations ordinaires.

Sels mercureux.— M. *Lefort* (1) a examiné plusieurs sels mercureux. L'oxyde mercureux produit avec l'acide nitrique plusieurs sels basiques.

1° *Nitrate mercureux neutre*, $4\dot{\text{Hg}}\ddot{\ddot{\text{N}}} + 11\dot{\text{H}}$. Ce sel s'obtient en dissolvant l'un des suivants dans l'acide nitrique étendu et évaporant jusqu'à cristallisation, ou bien en mélangeant de l'acide nitrique de 1,42D avec 1 ou 2 fois son volume d'eau et traitant le mélange à froid par du mercure en excès, ou, mieux encore, en le ramenant, par l'ébullition, à la

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 5.

moitié de son volume. Le sel en question cristallise en rhomboèdres pendant le refroidissement. Il est incolore et se dissout dans l'eau en ne laissant qu'un résidu très faible ; il fond à 70°, et perd, à l'air, très rapidement 9 atomes ou 7,13 p. 100 d'eau, et plus vite encore dans le vide sur de l'acide sulfurique. La composition de la combinaison qui reste après cette opération est représentée par la formule $2\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\bar{H}}$. Il n'est pas facile de dire ce que l'on doit penser du rapport de 4 atomes de sel sur 11 atomes d'eau. Dans une combinaison où 9 atomes d'eau ne font que 7,13 p. 100, il est bien facile que 0,79 p. 100 d'eau libre et d'acide nitrique libre soient renfermés sans être combinés, et dès lors la formule peu probable $4\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 11\dot{\bar{H}}$ se réduit à $2\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 5\dot{\bar{H}}$.

2° On obtient le nitrate mercureux demi-basique, $2\,(2\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\bar{H}}g) + 5\dot{\bar{H}}$, en versant une dissolution de bicarbonate potassique dans une dissolution d'un sel mercureux dans l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité ; le sel en question cristallise ensuite peu à peu dans la dissolution claire. On peut aussi le préparer en évaporant à siccité une dissolution de mercure dans l'acide nitrique avec du mercure en excès, reprenant le résidu par l'eau bouillante, et faisant cristalliser par le refroidissement. Il présente des prismes obliques qui s'altèrent peu à l'air.

Le *nitrite mercureux* (basique), $\dot{\bar{H}}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}$, ou bien $\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\bar{H}}g$, s'obtient en dissolvant dans un ballon de verre, à l'aide de la chaleur, 12 1/2 p. de mercure dans 9 1/2 p. d'acide nitrique de 1,40D ; par l'évaporation, il se dépose en cristaux jaunes et purs. Ce sel se forme en outre toutes les fois qu'on fait bouillir des dissolutions de mercure dans l'acide nitrique avec un excès de mercure, jusqu'à ce que la dissolution devienne jaune-foncé ; cependant on peut facilement obtenir ainsi un mélange de ce sel avec du nitrate mercureux. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide nitrique dilué. L'acide concentré en chasse l'acide nitreux.

L'*iodate mercureux* (basique), $\dot{\bar{H}}g^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I}$ ou $\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I} + \dot{\bar{H}}g$, est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et qui se précipite quand on mélange du nitrate mercureux avec de l'iodate sodique ou avec de l'acide iodique libre.

Le *carbonate mercureux* (basique), $\dot{\bar{H}}g^2\ddot{C}$ ou $\dot{\bar{H}}g\ddot{C} + \dot{\bar{H}}g$, se forme quand on verse une dissolution de nitrate mercureux très diluée dans une dissolution de bicarbonate potassique préparée à froid. Il constitue une poudre d'un blanc jaunâtre, qu'on lave avec de l'eau tenant en dissolution de l'acide carbonique, et qu'on sèche sur de l'acide sulfurique. Il est anhydre, jaune-pâle, il noircit à la lumière, et se décompose à 130° en acide carbonique et un mélange d'oxyde et de métal. L'eau bouillante le décompose aussi.



L'*oxalate mercureux* (basique), $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\,\dddot{\mathrm{C}}$ ou $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}\,\dddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, est le précipité que l'acide oxalique ou le bi-oxalate potassique produit dans une dissolution de nitrate mercureux. Il est anhydre ; mais il retient un peu d'eau emprisonnée, qui s'échappe à 100°. Entre 110 et 120°, il se décompose tranquillement ; mais à 130° il détonne avec assez de violence. La lumière solaire le décompose.

L'*acétate mercureux* est basique, $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}\,\overline{\mathrm{Ac}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, lors même qu'on précipite du nitrate mercureux par de l'acide acétique libre.

SELS MERCURICO-MERCUREUX. — M. *Brooks* (1) a examiné quelques sels qui renferment les deux oxydes de mercure.

Le *nitrate mercurico-mercureux* (basique), $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$, se forme lorsqu'on fait bouillir 1 partie de mercure avec 1 1/2 partie d'acide nitrique de 1,2 D, jusqu'à ce que tout le métal soit dissous, et qu'on maintient ensuite la dissolution pendant longtemps à une température approchée de l'ébullition ; le sel commence déjà à se déposer pendant l'ébullition, et continue à cristalliser lorsqu'on l'arrête. Le sel cristallisé est jaune ; la couleur devient plus intense quand on le chauffe, et pâlit par le refroidissement. Il ne contient que de l'eau de décrépitation, et supporte une température de 200°. Il ne noircit pas par l'ébullition dans l'eau. D'après l'analyse, ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Oxyde mercureux. .	43,55	2	43,57
Oxyde mercurique. .	44,76	4	45,22
Acide nitrique . . .	11,23	2	11,21

Il paraît assez évident, d'après cela, que la couleur jaune est due au sel mercurique basique, et non au nitrite mercureux. Le sel de M. *Lefort* renferme en outre 81,5 p. 100 de mercure, tandis que celui-ci n'en renferme pas au-delà de 70,0 p. 100.

Le *sulfate mercurico-mercureux*, $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^2\,\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^4\,\dddot{\mathrm{S}}$, s'obtient en faisant digérer le nitrate pulvérisé dans une dissolution de sulfate sodique. Il est jaune, inaltérable dans l'eau froide et dans l'eau bouillante ; mais l'acide chlorhydrique le décompose en chlorure mercureux, chlorure mercurique et acide sulfurique libre, dont les deux derniers restent dissous dans la liqueur.

Le *phosphate mercurico-mercureux*, $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}^6\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, se prépare de la même manière, au moyen du nitrate et d'une dissolution de phosphate sodique, dont l'affinité pour l'acide phosphorique donne lieu à un

(1) Pogg. Ann., LXVI, 63.

sel de mercure plus basique; le sel sodique retient en outre une petite portion d'oxyde mercurique qui ne s'est pas retrouvée dans la proportion des oxydes, dont l'oxygène présentait le rapport de 1 : 1,9, ce qui prouve qu'une petite portion de $\dot{\mathrm{Hg}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$ était restée à l'état libre. M. *Brooks* n'a pas calculé de formule au moyen de ses résultats, qui s'accordent cependant assez bien avec celle que nous avons donnée plus haut.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Oxyde mercureux .	44,25	3	44,113
Oxyde mercurique .	44,94	6	45,807
Acide phosphorique.	10,09	2	10,080
	98,98		

En faisant digérer le nitrate avec du phosphate sodique, on obtient un sel d'une couleur jaune plus intense et qui contient un excès du sel mercurique basique, parce qu'une quantité notable du sel mercureux reste en dissolution dans la liqueur. Cette combinaison se décompose dans l'eau bouillante, qui en sépare du mercure réduit. Elle n'a pas été analysée.

L'*oxalate double* n'a pas été analysé. On l'obtient en faisant digérer le nitrate dans une dissolution d'oxalate potassique. Il est rouge-brun, ne renferme pas d'acide nitrique, et se décompose dans de l'eau à 50°, qui réduit le mercure à l'état métallique.

IODATE MERCURIQUE ACIDE. — Dans les essais de préparer l'acide hypoiodeux, que nous avons mentionnés plus haut, p. 79, M. *Koene* (1) a soumis de l'oxyde mercurique, préparé par voie humide, à l'action d'une dissolution alcoolique d'iode, et a trouvé que l'alcool dissolvait un sel mercurique, qui ne tardait pas à se déposer sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et soluble dans l'ammoniaque caustique. Ce sel, d'après son analyse, est composé de $2\,\dot{\mathrm{Hg}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{I}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{I}}}$.

DITHYONITE AUROSO-SODIQUE. — MM. *Fordos* et *Gélis* (2) ont publié un très beau travail sur une combinaison d'oxyde aureux avec l'acide dithyoneux. Quand on dissout 1 gramme de chlorure aurique neutre dans 50 grammes d'eau, et qu'on mélange cette dissolution peu à peu, et en agitant, avec une dissolution de 3 grammes de dithyonite sodique cristallisé, la liqueur devient rouge à chaque nouvelle addition, mais elle ne tarde pas à redevenir incolore, et il ne faut pas rajouter du chlorure aurique avant que la couleur ait disparu. Lorsqu'ensuite on ajoute de l'alcool

(1) Pogg. Ann., LXVI, 302.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 394.

très concentré (40° Baumé), le sel d'or se précipite. La couleur rouge que prend la liqueur quand on ajoute le sel d'or est due à la formation d'un corps brun, qui serait difficile à séparer s'il se formait en plus grande quantité. MM. *Fordos* et *Gélis* ont observé qu'il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et qu'il renferme plus d'or que le sel qu'on cherche à préparer. Il n'a, du reste, pas été examiné de plus près.

Le précipité que produit l'alcool est principalement composé du sel qu'on cherche; mais il est mélangé avec les matières qui restent dans la dissolution, et dont on ne peut le priver qu'en le redissolvant dans l'eau et en le précipitant de nouveau par l'alcool, opération que ces chimistes ont répétée cinq fois avant d'obtenir le sel à l'état de pureté. Pour s'assurer de la pureté du sel, on en chauffe une petite portion, et l'on pèse l'or qui reste, dont le poids ne doit pas varier après une nouvelle dissolution et une nouvelle précipitation; le sel pur doit fournir 37,56 p. 100 d'or.

Ce sel, à l'état de pureté, est incolore, très soluble dans l'eau, et y cristallise en aiguilles. Il est insoluble dans l'alcool concentré, et très peu soluble dans l'alcool hydraté; il a une saveur douceâtre. Il est composé de $\dot{\bar{A}}u\ddot{\bar{S}} + 3\dot{N}a\ddot{\bar{S}} + 2\dot{\bar{H}}$, et contient 20,31 p. 100 d'eau, qu'il garde avec opiniâtreté. Il ne perd pas d'eau à 100°; mais entre 150° et 160°, il perd 1 at. à 1 1/2 atome, qu'il reprend très rapidement à l'air. A une température plus élevée, il laisse un résidu d'or métallique et de sulfate sodique. La dissolution de ce sel n'est pas décomposée par les acides étendus, sauf par l'acide nitrique, qui donne lieu à un dégagement d'oxyde nitrique, à de l'acide sulfurique, et à un précipité d'or métallique. L'hydrogène sulfuré en précipite du sulfure aurique, mais ni les sels ferreux, ni les sels stanneux, ni l'acide oxalique, ne réduisent l'or de cette dissolution.

La dissolution alcoolique dans laquelle ce sel s'est précipité contient du chlorure sodique et du tétrathyonate sodique. La formation de ce sel résulte de la décomposition de 8 at. de $\dot{N}a\ddot{\bar{S}} + \bar{A}u\,\bar{C}l^3$ en 2 at. de $\dot{N}aS^4O^5$, 1 at. $(\dot{\bar{A}}u\ddot{\bar{S}} + 3\dot{N}a\ddot{\bar{S}})$ et 3 at. de chlorure sodique.

Lorsqu'on mélange une dissolution concentrée du sel double avec une dissolution alcoolique d'iode, jusqu'à ce qu'elle commence à se colorer, il ne se forme pas de précipité, mais un sel double soluble d'iodure aureux et d'iodure sodique. Si la liqueur est étendue, 1 at. d'iodure aureux jaune se précipite, et il reste dans la dissolution 1 at. d'iodure sodique et 2 at. de tétrathyonate sodique, résultant de 1 at. du sel double et de 2 équivalents d'iode.

Quand on mélange la dissolution de ce sel avec du chlorure barytique, et qu'on ajoute ensuite de l'alcool, on obtient un précipité gélatineux un peu soluble dans l'eau, qu'on peut laver avec de l'alcool, et dans lequel les 3 atomes de soude sont remplacés par de la baryte. Si l'on traite cette

combinaison par 3 équivalents d'acide sulfurique, ce dernier précipite du sulfate barytique, et la dissolution, qui contient $\dot{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{u}\,\ddot{\bar{\mathrm{S}}} + 3\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}\,\ddot{\bar{\mathrm{S}}}$, sans que l'acide dithyoneux se décompose, peut être évaporée dans l'exsiccateur jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sirop est acide et inaltérable à l'air.

Il est bien à regretter qu'on n'ait pas fait de plus amples recherches sur cette combinaison extraordinaire et très intéressante.

Le dithyonite auroso-sodique, en dissolution dans une grande quantité d'eau, est un des meilleurs réactifs pour fixer les dessins photographiques et leur donner de la vigueur.

CHLORURES D'IRIDIUM. — M. *Claus* (1) a fait remarquer que la couleur verte que présente une dissolution étendue de chlorure iridique, quand on la mélange avec de la potasse caustique, est due à ce que le sel se convertit en chlorure sesqui-iridique; $2\,\mathrm{Ir}\,\overline{\mathrm{Cl}}^2$ perd 1 équivalent de chlore, qui produit du chlorure potassique et un sel potassique avec l'un des acides du chlore. Si l'on chauffe la dissolution, le sesquichlorure se décompose, et précipite du sesqui-oxyde irideux, dont une partie reste en dissolution dans l'alcali et le colore en vert. Lorsque, au contraire, on laisse cette dissolution pendant longtemps au contact de l'air, elle devient bleue comme l'oxyde précipité, qui est l'hydrate iridique, $\ddot{\bar{\mathrm{I}}} + 2\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. En effet, si l'on introduit la liqueur verte, mélangée avec de la potasse, dans une cloche d'oxygène renversée sur le mercure, le mercure monte en vertu de l'absorption de l'oxygène, pendant que la liqueur bleuit de plus en plus à mesure que le mercure s'élève.

Lorsqu'on remue avec le doigt dans un mortier du chlorure iridico-potassique en poudre fine, avec une dissolution de potasse pas trop concentrée, la masse devient verte, et constitue un mélange d'une petite quantité de sesqui-oxyde irideux vert-blanc, avec des cristaux fins et vert-olive de sesqui-chlorure iridico-potassique, qui renferment 6 atomes d'eau de cristallisation, $3\,\mathrm{K}\overline{\mathrm{Cl}} + \overline{\mathrm{Ir}}\,\overline{\mathrm{Cl}}^3 + 6\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Ce sel est assez soluble dans l'eau, et n'en est pas précipité par la potasse caustique; mais la dissolution devient incolore quand on la chauffe. Ce mélange, sous l'influence d'une digestion prolongée, absorbe de l'oxygène, se colore en bleu, et produit un précipité abondant d'hydrate iridique bleu. Lorsqu'on mélange la dissolution du chlorure iridico-potassique avec de la potasse caustique, elle se convertit, comme nous avons vu, en sesqui-chlorure double; si on la chauffe, elle se décolore, et renferme ensuite du chlorure potassique et une combinaison de sesqui-oxyde irideux avec de la potasse et de l'eau. L'acide chlorhydrique produit dans cette dissolution un précipité vert blanchâtre, probablement d'hydrate sesqui-iri-

(1) Correspondance privée.

deux, qui, sur le filtre, absorbe rapidement l'oxygène, et se convertit en hydrate iridique bleu. Nous ne connaissions point auparavant ces transformations du chlorure iridique en sesquichlorure sous l'influence de la potasse, et l'avidité du sesqui-oxyde irideux pour l'oxygène. M. *Claus* explique au moyen de cette réaction la propriété de l'hydrate calcique de séparer l'iridium du platine; le chlorure iridique se convertit en sesquichlorure, qui n'est pas attaqué à froid par la chaux, et qui reste dissous dans la liqueur.

M. *Claus* m'a fait observer que les sels bruns, que j'ai décrits comme étant des sesquichlorures iridico-potassique et iridico-sodique, sont réellement des sels doubles de sesquichlorure ruthénique. J'ai déjà montré dans le Rapport précédent qu'il n'en est point ainsi, et que l'osmium et l'iridium produisent l'un et l'autre les mêmes variations de couleurs que le ruthénium.

Le sulfite blanc que l'acide sulfureux précipite d'une dissolution de sesquichlorure iridico-potassique est, d'après M. *Claus*, une combinaison de chlorure potassique et de sulfite iridique $= 2\,\mathrm{K}\,\mathrm{Gl} + \dddot{\mathrm{Ir}}\,\ddot{\mathrm{S}}^2$.

J'ai fondu ce sel à la chaleur rouge sans qu'il ait été décomposé. J'ai également fondu ce sel avec du carbonate sodique, sans qu'il se soit décomposé; après la calcination il ne se dissolvait pas, tandis que l'alcali se dissolvait, et cette dissolution, ayant été saturée par de l'acide nitrique, n'a produit avec un sel argentique qu'une faible opalisation.

Chlorure platineux ammoniacal. — M. *Peyronne* (1) a découvert de nouvelles modifications isomériques du chlorure platineux ammoniacal. En versant du carbonate ammonique par petites portions dans une dissolution bouillante de chlorure platineux, il a obtenu par le refroidissement des cristaux octaédriques rouge-grenat, insolubles dans l'eau froide, et que l'eau bouillante décompose. Ils étaient composés de $\mathrm{Pt}\,\mathrm{Gl} + \mathrm{N}\,\mathrm{H}^3$; mais il n'a pas réussi à les préparer une seconde fois.

Cependant, en ajoutant un peu de carbonate ammonique à une dissolution diluée et bouillante de chlorure platineux, il a toujours obtenu par le refroidissement, mais en faible quantité, des écailles rouges qui n'étaient point insolubles dans l'eau froide, qui se dissolvaient très bien dans l'eau bouillante sans se décomposer, et qui avaient une composition analogue.

Il a obtenu encore une autre modification, au moyen de l'eau-mère du chlorure platineux ammoniacal jaune et soluble, qu'il a découvert (Rapport 1845, p. 137); il la mélangeait avec de l'ammoniaque, et la faisait bouillir jusqu'à ce que toute l'ammoniaque en fût chassée. En ajoutant ensuite du chlorure platineux, il ne se formait pas trace de la combinaison

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 205.

verte; mais la liqueur conservait sa couleur, et déposait pendant le refroidissement de petits octaèdres à base carrée, rouges-jaunâtres, composés de Pt Gl + N H³, très peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'eau bouillante, qui les déposait de nouveau en cristaux groupés en forme de feuilles de fougère. La couleur de ces cristaux variait entre le rouge, l'orange, le jaune, le vert jaunâtre et le vert-olive; ils se dissolvaient complétement dans l'ammoniaque caustique.

SELS CHROMIQUES. — MM. *Péligot* (1), *Pelouze* (2) et *Lœwel* (3) ont fait des expériences sur quelques réactions des sels chromiques.

M. *Péligot* a montré que lorsqu'on essaie de précipiter le chlorure chromique neutre vert par du nitrate argentique, ce dernier ne précipite que les 2/3 du chlorure sous forme de chlorure argentique, tandis qu'avec la modification bleue du chlorure chromique, tout le chlore se précipite à l'état de chlorure argentique.

Cette expérience s'explique par la tendance très prononcée des sels chromiques à former des sels doubles solubles. Nous savons, par exemple, que les sels calciques ne précipitent pas tout l'acide oxalique de l'oxalate chromique, que le chorure chromique vert redissout le cyanure chromique qui ne se précipite que lorsque la liqueur en contient une certaine quantité en dissolution, etc., etc. Dans l'expérience qui nous occupe, le nitrate argentique ne précipite, sur 3 atomes de chlorure chromique, que 2 atomes, et le troisième produit avec le chlorure argentique la combinaison soluble Ag Gl + Gr Gl³, qui ne se décompose pas. La modification bleue, au contraire, paraît ne pas jouir de la propriété de former un sel double analogue.

J'ai observé que, lorsqu'on décompose du chromate plombique par de l'acide nitrique et de l'alcool, qu'on évapore à siccité pour chasser l'acide en excès, et qu'on redissout le résidu dans de l'alcool concentré, on obtient une dissolution bleue, qui renferme une quantité notable de plomb, et dans laquelle un mélange d'alcool et d'acide sulfurique qu'on ajoute peu à peu produit un précipité abondant de sulfate plombique. Il se forme, par conséquent, dans ce cas, un sel double, soluble dans l'alcool, et que l'acide sulfurique décompose.

M. *Loewel* a confirmé l'expérience de M. *Péligot*, et a examiné, en outre, les deux modifications du sulfate chromique. Il a trouvé que le chlorure barytique précipite complétement l'acide sulfurique de la modification bleue, mais ne précipite qu'en partie la modification verte, qui

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 239.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 244.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XV, 47; Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 321, 401.

donne lieu à un sel double soluble analogue. Il a cependant remarqué que ces sels doubles se troublent et se décomposent sous l'influence de l'ébullition.

M. *Pelouze* a montré que le chlorure chromique sublimé, qui est dans la modification insoluble, peut à la longue se dissoudre complétement sous l'influence d'une ébullition prolongée, ainsi que M. *H. Rose* l'avait déjà observé. Il se dissout rapidement aussi dans de l'eau chaude à laquelle on a ajouté une très petite quantité de chlorure stanneux, 5 milligrammes, par exemple, sur 1 gramme de chlorure chromique. La dissolution est complète au bout de quelques heures; mais elle est moins rapide que par le chlorure chromeux. Le chlorure ferreux accélère aussi la dissolution, mais moins que le chlorure stanneux.

M. *Lœwel* a communiqué sur les deux modifications des sels chromiques des expériences très circonstanciées et qui paraissent avoir été exécutées avec beaucoup de soin. Les résultats auxquels il est arrivé avaient cependant déjà été obtenus en grande partie pendant ces dernières années, et se trouvent consignés dans les Rapports annuels précédents.

Il a indiqué le procédé suivant pour préparer le sulfate chromique dans la modification bleue : on dissout 50 gr. d'hydrate chromique sec dans 125 gr. d'acide nitrique concentré, qu'on mélange avec 120 gr. d'eau; l'on fait bouillir pendant une demi-heure, puis on laisse refroidir. La dissolution devient bleue par l'ébullition. On ajoute ensuite un mélange refroidi de 75 gr. d'acide sulfurique et de 150 gr. d'eau, on agite bien, et l'on y verse, en agitant continuellement, 1200 gr. d'esprit de vin; ce dernier précipite le sulfate en écailles cristallines qui finissent par remplir toute la liqueur. Après quelques heures on recueille le précipité sur un filtre, où on le lave avec de l'esprit de vin. On obtient de cette manière 60 à 70 gr. de sulfate.

Il a montré que le nitrate chromique vert passe immédiatement à l'état de la modification bleue sous l'influence de l'ébullition.

M. *Lœwel* a remarqué en outre que les dissolutions rouges dans l'ammoniaque caustique sont des sels basiques dans la modification bleue et dissous dans l'ammoniaque; le chlorure basique bleu se maintient particulièrement bien dans cette modification.

L'hydrate chromique partage avec la glucine la propriété de se dissoudre dans la potasse caustique concentrée, et de produire une dissolution verte qui abandonne l'oxyde chromique quand on l'étend avec de l'eau et qu'on fait bouillir.

M. *Lœwel* a exposé dans son mémoire une foule de considérations théoriques sur ses expériences, qui n'ont pas contribué à le rendre plus clair.

SELS DOUBLES DE CHLORURE ANTIMONIQUE. — M. *Poggiale* (1) a étudié les sels doubles du chlorure antimonique.

Sel potassique. Quand on dissout du chlorure antimonique dans une dissolution concentrée de chlorure potassique, tant que celle-ci en dissout et qu'on évapore à une douce chaleur, il se dépose un sel cristallin lamelleux, $3KCl + SbCl^3$. Ce sel se liquéfie à l'air, et l'eau le décompose.

L'eau-mère dépose par l'évaporation spontanée le sel $2KCl + SbCl^3$, qui cristallise en cubes, et qu'on connaissait auparavant.

Avec le *chlorure sodique*, on obtient un sel lamelleux, $3NaCl + SbCl^3$.

Avec le *chlorure ammonique*, il se forme en premier lieu un sel qui cristallise en prismes rectangulaires, $3AmCl + SbCl^3$, et l'eau-mère dépose ensuite le sel que l'on connaît.

Sel barytique. En dissolvant le chlorure antimonique dans une dissolution concentrée de chlorure barytique, on obtient par l'évaporation des aiguilles groupées en étoiles, $= 2BaCl + SbCl^3 + 5\dot{H}$.

Les chlorures strontique, calcique et magnésique se comportent de la même manière.

ANALYSES CHIMIQUES. — ANALYSE DE L'AIR. — M. *Graham* (2) a proposé d'employer pour l'analyse de l'air atmosphérique la liqueur qu'on obtient en dissolvant dans l'ammoniaque caustique le précipité brun de sel cuivreux qui se forme quand on traite une dissolution ammoniacale de sulfate cuivrique par un courant de gaz acide sulfureux. Cette liqueur absorbe l'oxygène avec une très grande avidité, et donne des résultats uniformes.

M. *Lassaigne* (3) recommande pour le même but un mélange de tournures de cuivre et d'ammoniaque caustique, avec lequel on agite l'air. La première méthode est sans aucun doute préférable à la seconde ; mais toutes deux ont l'inconvénient de laisser du gaz nitrogène qui contient des vapeurs d'ammoniaque que l'on doit enlever ensuite par une opération spéciale.

M. *Lassaigne* (4) a aussi recommandé un mélange de sulfate manganeux et de potasse caustique. Ce mélange paraît bien préférable aux autres, bien qu'il agisse plus lentement. Il pourrait aussi servir pour préparer, au moyen de l'air atmosphérique, des quantités plus considérables de nitrogène.

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DU GAZ AMMONIAC ET DE L'EAU QUI L'AC-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXV, 328.
(2) Chem. Gazette, n° 77, p. 23.
(3) Journ. de Chim. méd., 1845, p. 644.
(4) Ibid., p. 575.

COMPAGNÉ. — M. *Forbes* (1) a essayé de déterminer séparément l'eau et l'ammoniaque, qui se dégagent ensemble, en les faisant passer successivement dans deux tubes contigus et pesés, dont le premier renferme un mélange d'hydrate potassique et de chaux vive, et l'autre du sulfate cuivrique en poudre grossière. L'eau est absorbée dans le premier, et l'ammoniaque en est chassée dans le second, où le sel cuivrique l'absorbe. M. *Forbes* a employé cette méthode principalement pour des analyses de guano.

ACIDE SULFUREUX DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Heintz* (2) a trouvé un procédé pour découvrir la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique, lorsque la quantité d'acide sulfureux est trop faible pour produire un précipité de sulfure stannique quand on chauffe le mélange avec du chlorure stanneux. Lorsque ce cas se présente, la dissolution devient jaune, mais ne se trouble pas. On ajoute alors un peu de sulfate cuivrique qui donne lieu à un précipité de sulfure cuivrique. Cette expérience signale par conséquent des quantités d'acide sulfureux plus faibles que la méthode ordinaire; mais celle de MM. *Fordos* et *Gélis*, citée dans le Rapport de 1844, p. 138, qui permet en même temps de déterminer la quantité de l'acide sulfureux, est bien préférable.

DÉCOUVRIR LE SOUFRE DANS DES MINÉRAUX. — Quand des minéraux renferment le soufre à l'état de soufre, et non à l'état d'acide sulfurique, comme la helvine, la hauïne, la lazulite, on peut le reconnaître au chalumeau par le procédé ordinaire, c'est-à-dire par la fusion avec le carbonate sodique; mais l'acide sulfurique donne la même réaction. M. *de Kobell* (3) a montré qu'on peut cependant distinguer le soufre de l'acide sulfurique en fondant l'essai pulvérisé dans une petite cuiller de platine avec un peu d'hydrate potassique, dissolvant la masse fondue dans un peu d'eau, et plongeant dans la dissolution une lame d'argent bien décapée, qui devient noire si le minéral contient du soufre.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. — Je rappelle ici les données de M. *Fresenius*, que j'ai mentionnées plus haut, p. 126, d'après lesquelles la méthode la plus sûre pour séparer exactement l'acide phosphorique consiste à le précipiter sous la forme de phosphate magnésico-ammonique, et à laver le précipité avec de l'eau ammonicalisée.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné et accompagné de métaux qui produisent des précipités analogues à celui de la magnésie, tels que le nickel, le cobalt, le fer, le manganèse et le zinc, M. *Kobell* (4) a fait con-

(1) Chem. Gazette, n° 74, p. 475.
(2) Pogg. Ann., LXVI, 160.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVI, 308.
(4) Ibid., p. 301 et 305.

naître une méthode pour séparer l'acide phosphorique de la dissolution sans qu'il entraîne aucun autre métal que le fer. Elle consiste à mélanger la dissolution dans l'acide chlorhydrique avec une quantité suffisante de chlorure ferrique, et à précipiter l'oxyde ferrique par le carbonate barytique; l'oxyde ferrique entraîne avec lui tout l'acide phosphorique et laisse les autres métaux en dissolution. Lorsqu'on analyse des phosphates exempts de fer, il suffit alors, si la quantité de fer qu'on a ajoutée est connue, de peser le précipité après l'avoir légèrement calciné, d'en séparer ensuite la baryte au moyen de l'acide sulfurique, et d'en retrancher le poids de la baryte à l'état de carbonate. Lorsque les combinaisons le permettent, on extrait d'abord la majeure partie de l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution de potasse, et l'on traite ensuite le résidu insoluble comme il a été dit. Cette opération offre l'avantage de donner lieu à un précipité d'oxyde ferrique moins considérable, et par conséquent plus facile à laver. M. *Kobell* a fait observer en outre que si la quantité de chlorure ferrique qu'on a ajoutée produit avec le carbonate barytique un précipité blanc, on ne peut pas être sûr d'avoir précipité tout l'acide phosphorique, et qu'il est nécessaire de rajouter du chlorure ferrique.

M. *Kobell* s'est assuré que toutes ces considérations sont également applicables lorsque l'acide est l'acide arsénique.

ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC FLUOR. — Si les combinaisons minérales renferment en outre du fluor, le fluorure ferrique basique se précipite entièrement avec l'oxyde ferrique, et il ne reste plus de fluor dans la liqueur.

ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC FLUOR ET ACIDE BORIQUE. — Si une combinaison de ce genre renferme de l'acide borique et qu'on la traite de la même manière, tout l'acide borique reste en dissolution dans la liqueur.

(Il vaudrait la peine d'essayer, lorsque le précipité d'oxyde ferrique renferme du fluor et de l'acide phosphorique, si l'on ne pourrait pas en séparer du fluorure ferreux en le traitant par l'hydrogène sulfuré; le fluorure ferreux est soluble dans l'eau, quoique pas très soluble, et pourrait rester dissous dans la liqueur. Mais il faudrait s'assurer s'il ne se dissout pas aussi un peu de phosphate ferreux acide.)

SÉPARER LE CHLORE D'AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Koene* (1) a indiqué une méthode pour séparer le chlore d'avec l'acide chlorhydrique lorsqu'ils sont mélangés; cette méthode repose sur la propriété de l'acide chlorhydrique de décomposer le sulfate potassique en chlorure potassique et bisulfate potassique. On dissout du bisulfate potassique dans la liqueur, on laisse évaporer le chlore à l'air dans l'obscurité, et l'on précipite ensuite l'acide chlorhydrique par un sel argentique.

(1) Pogg. Ann., LXIV, 404.

SÉPARER L'IODE DU CHLORURE IODIQUE. — M. *Eberth* (1) a indiqué un procédé simple pour retirer l'iode du chlorure iodique. Ce procédé peut être de quelque importance maintenant que le prix de l'iode est si élevé, que l'on emploie beaucoup de chlorure iodique pour la photographie, et que les liqueurs qui ont servi et ne peuvent plus servir sont très riches en iode. On mélange une semblable liqueur avec une dissolution concentrée de carbonate potassique, qui donne naissance à du chlorure potassique et à de l'acide hypochloreux qui restent dans la liqueur, tandis que l'iode se précipite sous la forme d'écailles. Il en reste encore une petite quantité dans la liqueur qu'on peut retirer par la distillation.

RÉACTION DE L'IODE PAR VOIE SÈCHE. — M. *Pasquale de la Cava* (2) a trouvé une méthode pour découvrir l'iode par voie sèche, qui paraît être plus sûre et plus sensible que celle par voie humide au moyen de l'amidon. Il mélange la matière dans laquelle on soupçonne de l'iode avec un peu de chaux délitée à l'air, et dessèche bien le mélange pour chasser l'humidité (Ne serait-il pas plus commode d'employer un mélange de carbonate calcique et de chaux vive, qui ne renferme pas d'humidité?). Le succès de cette méthode dépend de l'absence complète de l'eau. Cela posé, on mélange la masse intimement avec un peu de chlorure mercurique, et on introduit le mélange dans un tube fermé à une extrémité et qu'on étire en pointe mince un peu au-dessus du mélange. On chauffe ensuite jusqu'à l'incandescence, et l'on voit l'iodure mercurique sublimer et se condenser dans le tube effilé, où on peut facilement le reconnaître à sa couleur, qui est le plus souvent jaune au commencement et qui devient rouge ensuite. La chaux décompose le chlorure mercurique; mais elle ne décompose pas l'iodure mercurique qui sublime. Il a obtenu de cette manière un sublimé d'iodure mercurique appréciable, en soumettant à ce traitement les résidus d'eaux de source évaporées à siccité, tandis qu'il était impossible d'y découvrir les moindres traces d'iode au moyen de l'amidon. Quand le résidu des eaux à examiner est déliquescent en vertu de chlorure calcique ou de chlorure magnésique, il commence par précipiter ces terres par un carbonate alcalin pour pouvoir dessécher complétement le résidu. Si l'on chauffe trop le tube d'essai, on obtient vers la fin un peu de mercure métallique sublimé; mais le métal se condense plus près de l'essai que l'iodure mercurique.

ESSAI DU CARBONATE DE POTASSE DU COMMERCE. — M. *O. Henry* (3) propose, comme un bon essai du carbonate de potasse du commerce, de

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXVIII, 391.
(2) Il Metamorfico, Giornale di fisica, farmacia, etc., etc., II, 1.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 214.

le calciner, le peser, le dissoudre dans l'eau, filtrer la dissolution, en déterminer le volume, saturer un volume donné par de l'acide acétique, évaporer à siccité, dissoudre le résidu dans l'alcool, et verser dans cette dissolution de l'hyperchlorate sodique tant qu'il précipite de l'hyperchlorate potassique. Si l'on se procure d'avance une dissolution titrée du sel sodique, il suffit de déterminer le volume qui est nécessaire pour précipiter entièrement la dissolution alcoolique. On devrait croire que l'hyperchlorate sodique rend cette méthode dispendieuse; mais il n'en est rien. M. *Henry* décompose l'hyperchlorate potassique par de l'acide fluo-silicico-hydrique, filtre l'acide, le sursature légèrement avec de la soude, évapore à consistance sirupeuse, et dissout le sirop dans l'alcool.

Essai du carbonate de soude du commerce. — M. *Buchner* (1) a soumis à un nouvel examen la méthode de M. *Frémy* pour déterminer la soude dans des dissolutions au moyen de l'antimoniate potassique, et en a constaté l'exactitude. Le succès de cette méthode tient à ce que l'antimoniate potassique qu'on emploie soit dans la modification isomérique convenable.

M. *Wittstein* (2) rejette ces essais comme trop dispendieux. Il sature les deux bases par de l'acide sulfurique, décompose le sel neutre par du chlorure barytique, et calcule la quantité de potasse ou de soude d'après le poids de l'acide sulfurique, au moyen d'une formule qu'il indique. Tout cela est plus facile à dire qu'à exécuter avec précision. Ce que l'on doit chercher à atteindre avant tout, c'est d'isoler complétement les bases et qu'elles soient exemptes de tout autre sel; or, si l'on avait à analyser un minéral ou une eau minérale qui continssent de la lithine, on obtiendrait pour chaque milligramme de lithine un peu plus de 4 milligrammes de potasse de moins qu'il ne faudrait et la même proportion de soude de trop.

Essai qualitatif du manganèse par voie humide. — M. *Crum* (3) recommande, pour découvrir la présence du manganèse dans une substance, de la dissoudre dans de l'acide nitrique en excès, d'ajouter de l'hyperoxyde plombique et d'agiter. Quand l'hyperoxyde s'est tassé, l'on a une dissolution pourpre d'acide manganique dans l'acide nitrique. On peut découvrir de cette manière les plus petites quantités de manganèse dans des spaths calcaires, des cendres de végétaux, etc.

Séparer le manganèse d'avec le cobalt. — M. *Cloëz* (4) a indiqué la méthode suivante pour séparer l'oxyde manganique d'avec l'oxyde co-

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXVI, 344.
(2) Ibid., p. 351.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 219.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 157.

baltique : on fait digérer les hydrates mélangés dans une dissolution de sulfure calcique saturée de soufre, Ca S^5, ce qui produit du sulfure cobaltique qui reste dissous dans la liqueur, et du sulfure manganique, exempt de cobalt, qui ne se dissout pas.

SÉPARER L'ANTIMOINE D'AVEC L'ÉTAIN. — M. *Levol* (1) a simplifié la séparation de l'étain d'avec l'antimoine par l'acide chlorhydrique : il fait bouillir pendant quelques minutes dans l'acide chlorhydrique le mélange des métaux laminé, et ajoute pendant l'ébullition une dissolution saturée et bouillante de chlorate potassique jusqu'à ce que le métal soit dissous. Il y plonge ensuite une lame de zinc distillé, qui précipite le mélange des métaux à l'état divisé. Il débarrasse le zinc du précipité métallique, le retire, et, sans décanter l'eau-mère, dissout l'étain en rajoutant de l'acide chlorhydrique ; l'étain se dissout facilement, tandis que l'antimoine reste en suspension et peut être recueilli. Il précipite ensuite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

M. *Elsner* (2) a essayé cette méthode, et a trouvé qu'elle ne donne point un résultat rigoureux, parce que l'antimoine se dissout en même temps que l'étain dans l'acide chlorhydrique ; lorsqu'on précipite l'antimoine seul par le zinc, et qu'on le fait bouillir ensuite dans de l'acide chlorhydrique, il se dissout aussi. L'hydrogène sulfuré précipite du sulfure antimonique de la dissolution étendue.

ANALYSE DES MINÉRAUX PAR LE FLUOR. — M. *Fellenberg* (3) recommande la méthode suivante comme très exacte pour analyser des minéraux silicatés que l'acide fluorhydrique ne décompose pas par voie humide, et qui ne sont pas non plus décomposés par la fusion avec un carbonate alcalin. Il fond le minéral pulvérisé avec du bisulfate potassique, et ajoute peu à peu au liquide en incandescence 1 1/2 à 3 fois le poids du minéral de poudre sèche de fluorure sodique, jusqu'à ce qu'en agitant le liquide avec un fil de platine, il ne dégage plus de gaz fluoride silicique. Il envisage cette méthode comme la meilleure pour décomposer les zircones et obtenir de la zircone exempte de silice.

DISTINGUER LES TACHES D'ARSENIC D'AVEC LES TACHES D'ANTIMOINE A L'ESSAI DE MARSH. — M. *Lassaigne* (4) a indiqué la manière suivante pour distinguer les taches d'arsenic d'avec les taches d'antimoine à l'essai de Marsh. On recueille les taches sur une soucoupe, qu'on place sur un verre, dans lequel on met quelques petits cristaux d'iode, les taches tournées vers l'intérieur du verre. A une température de 12 à 15°, il se

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 125.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 313.
(3) Bibl. univ. de Genève, LVI, 357.
(4) L'Institut, n° 624, p. 441.



forme un peu de vapeur d'iode qui est absorbée par les taches. Les taches d'arsenic deviennent jaune-brun et sous l'influence de l'air jaune-citron d'abord, puis incolores en chauffant légèrement. Les taches d'antimoine deviennent jaune foncé et à l'air orange, et conservent cette couleur.

DÉCOUVRIR LE MERCURE DANS DES ANALYSES MÉDICO-LÉGALES. — MM. *Danger* et *Flandin* (1) ont proposé la méthode suivante pour découvrir le mercure dans des recherches médico-légales. On prend une partie, le foie convient le mieux, du cadavre qu'on soupçonne avoir été empoisonné par un sel de mercure; on le mélange avec 1/3 ou 1/2 de son poids d'acide sulfurique concentré; on chauffe le mélange à une température voisine de 100° jusqu'à ce que tout soit dissous, ce qui exige une heure ou une heure et demie, et on laisse refroidir. Cela posé, on ajoute, à l'air libre, de l'hypochlorite calcique bien saturé; on agite avec une baguette de verre, et l'on y verse un peu d'eau à mesure que la masse s'épaissit et blanchit. On continue cette opération jusqu'à ce qu'une partie de la masse produise par la filtration une liqueur incolore. En général, il faut autant d'hypochlorite qu'on a employé d'acide sulfurique.

On humecte ensuite la masse avec de l'alcool anhydre froid, puis avec de l'eau, on filtre et on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau. Dans cette liqueur, on précipite le mercure sur une lame d'or qui sert d'électrode négatif à un courant électrique, et enfin on sépare le mercure de l'or par la distillation.

Cette méthode présente l'inconvénient qu'ont toutes celles qui ont été proposées pour le mercure, savoir : de donner le même résultat dans le cas où la matière animale contient du chlorure mercureux innocent, et dans celui où elle contient le chlorure mercurique, qui est un poison.

ANALYSE DE CENDRES. — M. *Mitscherlich* (2) a attiré l'attention sur les erreurs qu'on peut commettre dans les analyses des matières inorganiques que contiennent des corps organiques, et qui constituent la cendre après la combustion. Il a été conduit à faire cette remarque à la suite de recherches sur la composition des cendres de ferment et de blé. Cette cendre renferme une quantité considérable d'acide phosphorique qui, pendant la combustion ordinaire de ces matières, est en partie réduit à l'état de phosphore et se perd, et dont une autre partie réagit sur d'autres sels et en chasse l'oxygène.

M. *Mitscherlich* a indiqué les précautions suivantes qui doivent être prises pour brûler la matière organique sans risquer de perdre des éléments de la cendre. On sèche la matière organique à 120° dans un bain

(1) Journ. de Chim. méd., 1845, p. 214.

(2) Monatlicher Bericht der K. preuss. Akad. der Wissenschaften. Juli 1845, p. 236.

convenable. La destruction de la matière organique s'effectue dans un long parallélipipède, fait avec une feuille d'argent repliée, et ouvert suivant un côté long. Ce parallélipipède se place dans un étui semblable de platine laminé, qu'on pèse avec le vase d'argent; après cela on y pèse la matière organique sèche, et l'on introduit le tout dans un tube de verre horizontal de 3/4 de pouce de diamètre, qui communique, d'un côté, avec un appareil qui produit de l'acide carbonique, et de l'autre avec un récipient. Le tube doit être incliné de manière que l'extrémité qui se rend dans le récipient soit un peu plus basse. Lorsque l'air a été remplacé par du gaz acide carbonique, on chauffe, à l'aide d'une lampe de Hess, la place du tube où se trouve le parallélipipède; la distillation sèche commence, et les produits sont entraînés dans le récipient, soit par l'inclinaison, soit par le courant d'acide carbonique. On élève peu à peu la température jusqu'au rouge. Dès qu'on n'aperçoit plus de dégagement de produits de distillation, on remplace le courant d'acide carbonique par un courant de gaz oxygène. Les matières combustibles étant carbonisées brûlent très tranquillement, la masse s'allume à l'endroit qui reçoit le premier l'oxygène, et la combustion avance peu à peu jusqu'à ce que le charbon soit complétement consumé. De cette manière, on peut brûler et réduire en cendres dans une heure 12 grammes de ferment ou de poudre de blé.

L'augmentation de poids du petit appareil de métal fait connaître le poids des cendres. On enlève l'étui de platine qui devait empêcher le contact de l'argent et du verre, sur lequel il fait des taches jaunes, et ensuite on dissout le vase d'argent dans l'acide nitrique. Il arrive quelquefois qu'une petite quantité de ^{a}phosphate potassique ne se dissout pas. On décante la dissolution d'argent, on lave le résidu et on le dissout dans de l'acide chlorhydrique. S'il reste un nouveau résidu insoluble, c'est de l'acide silicique; mais le ferment n'en contient point.

On précipite ensuite la dissolution d'argent par celle dans l'acide chlorhydrique, ou, si celle-ci manque, par de l'acide chlorhydrique, de manière à enlever tout l'argent, et on lave le chlorure argentique.

Les éléments des cendres se trouvent tous dans la dissolution, dans laquelle l'ammoniaque donne un précipité de phosphate calcique, de phosphate magnésico-ammonique, de phosphate ferrique et de phosphate aluminique, qu'on lave bien et qu'on traite encore humide par de l'acide acétique, qui ne dissout que le phosphate calcique et le phosphate magnésique. (M. *Mitscherlich* a fait remarquer que cette méthode de séparation est rigoureuse, pourvu que le précipité ne contienne pas de l'oxyde ferrique libre en excès, parce que ce dernier se dissout dans l'acide acétique, et que le phosphate ferrique se dissout ensuite dans l'acétate ferrique acide; on peut cependant précipiter tout le fer de cette dissolution

en ajoutant de l'acide phosphorique. Il a ajouté en outre qu'il faut filtrer immédiatement la dissolution dans l'acide acétique, parce que, sans cela, le phosphate calcique se dépose à l'état cristallin et ne se dissout plus dans l'acide acétique.)

On mélange ensuite la dissolution dans l'acide acétique avec de l'acide oxalique qui précipite de l'oxalate calcique, et l'on précipite la magnésie par l'ammoniaque, sous forme de phosphate magnésico-ammonique.

La dissolution contient encore tout l'acide phosphorique qui était combiné avec la chaux. Pour le déterminer, on sature la liqueur par de l'acide chlorhydrique, on la mélange avec un poids connu d'oxyde ferrique dissous dans de l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque, on calcine, et l'on détermine l'augmentation de poids de l'oxyde ferrique, qui indique le poids de l'acide phosphorique.

La dissolution, d'où l'on a précipité les phosphates terreux par l'ammoniaque, peut encore renfermer de l'acide phosphorique qu'on sépare au moyen du fer, comme il vient d'être dit, puis on l'évapore à siccité dans une capsule de porcelaine, et l'on chauffe le résidu au rouge. Pour s'assurer si le résidu renferme encore une trace de magnésie, on le traite par de l'oxyde mercurique, comme nous avons vu qu'on traite la magnésie pour en séparer les dernières traces de chlore. Le reste de la masse, qui est formé de chlorure sodique et de chlorure potassique, doit être évaporé à siccité, fondu, redissous dans très peu d'eau, et la dissolution traitée par du chlorure platinique, tant qu'il produit un précipité. On recueille le chlorure platinico-potassique sur un filtre, on évapore la liqueur au bain-marie, et l'on reprend le résidu par l'alcool, qui laisse un petit résidu de chlorure platinico-potassique qu'on rajoute sur le filtre. Cela posé, on évapore la dissolution alcoolique, l'on redissout le résidu dans l'alcool, et l'on répète cette opération plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que le chlorure platinique soit détruit; alors on chauffe le sel au rouge, de manière à réduire le platine à l'état métallique, on redissout le sel dans l'eau, on évapore à siccité, on calcine le résidu et on le pèse. Il ne reste plus qu'à convertir le sel en sulfate sodique et à examiner les propriétés de ce dernier, si, par exemple, les cristaux de ce sel s'effleurissent à l'air, parce que dès lors on est sûr qu'il renferme de la soude.

M. *Mitscherlich* prétend que dans beaucoup d'analyses, où cette précaution a été négligée, on a cru avoir obtenu de la soude, tandis que le corps qu'on analysait n'en contenait pas trace.

(On pourrait simplifier la dernière partie de cette méthode analytique. Si l'on faisait digérer la dissolution sodique qui contient du platine avec un peu de mercure, pour précipiter le platine, on obtiendrait de l'amalgame de platine et du chlorure mercureux; et, en chauffant au rouge le résidu après l'évaporation de la dissolution, on en chasserait les dernières

traces possibles de mercure ; on pourrait aussi, avant l'évaporation, ajouter à la dissolution quelques gouttes d'ammoniaque qui rendraient le platine insoluble après la calcination à une douce chaleur du sel évaporé à siccité. La cristallisation du sel marin par l'évaporation spontanée, même si l'on n'en avait qu'une goutte, indique avec autant de sûreté la présence du chlorure sodique, que la transformation de ce sel en sulfate sodique, et l'efflorescence des cristaux, qui serait peu appréciable si l'on n'avait affaire qu'à 1 centigramme de sel, ou moins encore.)

Il faut ensuite examiner la liqueur qui s'est condensée dans le récipient pendant la carbonisation, pour voir si elle contient de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique, qui, en présence d'acide phosphorique en excès, ont été chassés, pendant la carbonisation, par la décomposition des sulfates et des chlorures.

J'ai pensé qu'il était convenable d'entrer dans quelques détails sur cette méthode analytique, parce que l'on fait actuellement un grand nombre d'analyses de cendres dans le but de confirmer des théories de physiologie végétale, ou pour donner un appui à des opinions théoriques sur l'agriculture. Plusieurs de ces analyses ont certainement conduit à des résultats erronés, parce qu'on a négligé les précautions que nous venons d'énumérer.

M. *Mitscherlich* a trouvé dans le ferment 7 1/4 p. 100 de cendres qui étaient composées de :

Acide phosphorique .	41,8	Biphosphate potassique .	40,3
Potasse.	39,5	Phosphate potass. neutre.	41,0
Phosphate magnésique neutre.			16,8
Phosphate calcique neutre.			2,3
			100,4

La lie a fourni la même quantité de cendres, qui étaient composées de :

Acide phosphorique .	39,5	Biphosphate potassique .	60,0
Potasse.	28,3	Phosphate potass. neutre.	7,8
Phosphate magnésique neutre			22,6
Phosphate calcique neutre.			9,7
			100,1

Il a extrait de ces ferments, au moyen d'un mélange d'eau et d'alcool, une quantité de biphosphate potassique assez considérable pour pouvoir en déterminer la forme cristalline.

Le résidu sec obtenu par l'évaporation de la bière a fourni 0,307 p. 100 de son poids de cendres, contenant :

Acide phosphorique	20,0
Potasse	40,8
Soude	0,5
Phosphate magnésique neutre	20,0
Phosphate calcique neutre	2,6
Acide silicique	16,5
	100,5

Une partie de la potasse contenue dans la bière y est combinée avec un acide qui se détruit par la combustion, et le reste s'y trouve à l'état de biphosphate. La soude s'y trouve sous la forme de chlorure sodique. La grande quantité d'acide silicique que renferme la bière est très remarquable.

APPAREILS. — APPAREIL DE POLARISATION DE M. BIOT. — M. *Biot* (1) a indiqué une manière simple de mesurer la rotation du plan de polarisation dans des corps liquides, qui peut être utilisée facilement et avec avantage par des personnes qui ne s'occupent pas de sciences. Cet appareil est particulièrement utile dans les raffineries de sucre, pour déterminer le degré de cuisson du sirop, et donne aux ouvriers un moyen sûr de reconnaître, à la rotation du plan de polarisation, si le sirop a atteint la concentration convenable pour donner une cristallisation grenue par le refroidissement. De cette manière, on peut facilement éviter de convertir le sucre cristallisable en sirop incristallisable, tandis que par les méthodes anciennes on n'y réussissait que par hasard.

VOLUMÈTRE. — M. *Regnault* (2) a décrit un volumètre qui repose sur le même principe que celui que M. *Say* a inventé il y a vingt-trois ans. Celui de M. *Regnault* est d'un emploi plus commode et plus général.

APPAREIL DE CONDENSATION POUR LES GAZ. — M. *Natterer* (3) a décrit une pompe à compression pour condenser les gaz, et MM. *Mareska* et *Donny* (4) en ont décrit une autre de leur invention.

GÉNÉRATEUR DE GAZ ACIDE CARBONIQUE. — M. *Boissenet* (5) a décrit un appareil particulier pour produire le gaz acide carbonique qui est des-

(1) Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires, avec l'exposé succinct de leur application à la chimie médicale, scientifique et industrielle, par M. Biot. Paris, Baillière, 1845.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 207.

(3) Journ. für pr. Chem., XXXV, 169.

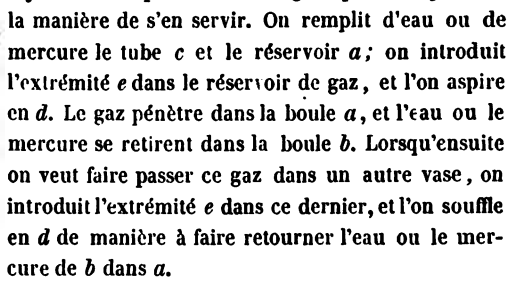
(4) Mémoires couronnés et Mém. des savants étrangers de l'Acad. royale de Bruxelles, t. XVIII.

(5) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 136.

tiné à être comprimé. La description de tous ces appareils exige des figures de trop grandes dimensions pour être comprise.

Appareil pour déplacer des gaz. — On a essayé une foule d'appareils de formes différentes, pour retirer une petite portion de gaz d'un grand réservoir dont il s'agit d'analyser le gaz. Tous ces appareils étaient plus ou moins incommodes.

M. *Ettling* (1) en a décrit un nouveau qui est très simple, et que chacun peut faire soi-même, en modifiant les proportions suivant les circonstances. Il suffit de jeter un coup d'œil sur la figure pour comprendre la manière de s'en servir. On remplit d'eau ou de mercure le tube *c* et le réservoir *a;* on introduit l'extrémité *e* dans le réservoir de gaz, et l'on aspire en *d*. Le gaz pénètre dans la boule *a*, et l'eau ou le mercure se retirent dans la boule *b*. Lorsqu'ensuite on veut faire passer ce gaz dans un autre vase, on introduit l'extrémité *e* dans ce dernier, et l'on souffle en *d* de manière à faire retourner l'eau ou le mercure de *b* dans *a*.



Je prends la liberté d'ajouter quelques mots à cette description. Lorsqu'on travaille avec du mercure, il faut souvent aspirer ou souffler un peu fort, et il peut arriver qu'on ait quelque difficulté à régler le souffle. Si l'on intercale un tuyau de caoutchouc en *f*, ou bien un petit tube lié par deux tuyaux de caoutchouc de manière à rendre la partie *afd* flexible, on peut rendre le tube *f* plus long, pour qu'en inclinant l'appareil il fasse siphon, et que l'aspiration puisse être remplacée par la succion du siphon. On peut ainsi faire entrer ou sortir le gaz de l'appareil par l'inclinaison qu'on lui donne, et qui est très facile à régler.

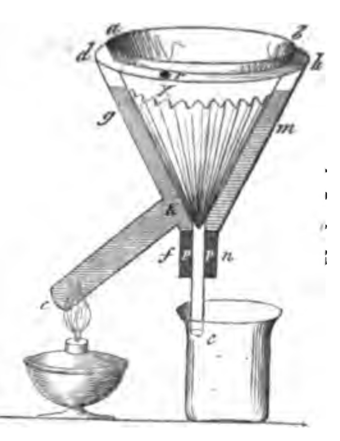
Entonnoir a bain-marie. — M. *Plantamour* (2) a décrit un appareil pour filtrer des dissolutions bouillantes et saturées, et pour laver des précipités avec de l'eau bouillante, sans que les dissolutions ou l'eau bouillante se refroidissent.

Il consiste en un entonnoir de verre ordinaire *abc*, placé dans un autre entonnoir de fer-blanc *dgfnmh* un peu plus large, de manière que la distance entre les deux entonnoirs soit d'un peu moins de 1/2 pouce. *ke* est un tube de fer-blanc, fermé en *e*, et soudé en *k* à l'entonnoir de fer-blanc. L'épaisseur et la longueur de ce tube doivent

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 141.

(2) Supplément à la Bibl. univ. de Genève; Archives des Sc. phys. et nat., 1846, n° 3, p. 265.

être proportionnées aux dimensions de l'entonnoir. A la partie supérieure de l'entonnoir de fer-blanc est soudée une rondelle *drh* du même métal, sur laquelle repose l'entonnoir de verre qui ne la dépasse que d'un demi-pouce au plus. Un petit trou *x*, pratiqué dans cette rondelle, sert à introduire l'eau et à donner passage aux vapeurs d'eau pendant l'ébullition. La partie inférieure de l'entonnoir de fer-blanc est bouchée par un bouchon *pp* qui laisse passer le tube de l'entonnoir de verre, et qui ferme hermétiquement. Une petite lampe à esprit de vin, qu'on place sous le tube *e*, suffit pour maintenir l'eau en ébullition uniforme. Quand il s'agit de filtrer des dissolutions bouillantes et saturées, il faut avoir soin que l'extrémité *c* de l'entonnoir de verre ne dépasse pas le bouchon de plus de quelques lignes, sans cela les cristaux qui se déposent le bouchent très vite et arrêtent la filtration.



TUBES DE CUIVRE POUR LE DÉGAGEMENT DES GAZ. — M. *Anthon* (1) fait des tubes de cuivre pour les dégagements de gaz, au moyen de bougies de cire filées (rat-de-cave), auxquelles il donne la forme et la longueur voulues, qu'il enduit de graphite pour rendre leur surface conductrice de l'électricité, et qu'il recouvre par la galvanoplastique d'un tube de cuivre de l'épaisseur convenable; il enlève ensuite la cire en la faisant fondre, retire la mèche, lave le tube intérieurement avec un peu d'esprit de térébenthine, et le chauffe ensuite au rouge naissant pour le rendre moins cassant.

MOYEN D'AUGMENTER LA CHALEUR DES LAMPES A ESPRIT DE VIN. — M. *Plattner* (2) a fait connaître un moyen d'augmenter la chaleur d'une lampe à esprit de vin à mèche cylindrique. Il fait arriver de l'air autour du bord supérieur de la mèche par cinq petits trous très fins, qui dirigent l'air suivant un angle de 12° avec l'axe de la mèche. La chaleur peut être considérablement augmentée de cette manière.

APPAREILS POUR FAIRE DES EXTRACTIONS PAR L'ÉTHER. — M. *Payen* (3) a décrit un appareil, qu'il a appelé *extracteur à distillation continue*, pour épuiser par l'éther des matières organiques sans qu'il soit nécessaire

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXVIII, 104.
(2) Pogg. Ann., LXV, 611.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 59.

de rajouter de l'éther. L'idée est bonne et peut être exécutée de plusieurs manières différentes. L'appareil de M. *Payen* consiste en un flacon à 2 tubulures, dont l'une est munie d'un appareil à déplacement usé à l'émeri et dont le tube se prolonge jusque près du fond du flacon, et dont l'autre tubulure donne passage à un tube de verre qui y est fixé avec un bon bouchon, et qui est recourbé dans la partie supérieure de manière à pénétrer dans le col de l'appareil à déplacement, où il est également fixé avec un bouchon qui ferme hermétiquement. On verse de l'éther dans le flacon, de manière que le tube de l'appareil y plonge de quelques lignes, et l'on introduit la matière à extraire dans l'appareil à déplacement, que l'on entoure d'un vase contenant de l'eau froide, et disposé de manière à faciliter l'écoulement de l'eau chaude par en haut, tandis que l'eau froide se rend continuellement dans la partie inférieure. Lorsqu'on place le flacon dans un bain-marie qu'on maintient à 40° ou 50°, l'éther entre en ébullition, la vapeur se rend par le tube dans l'appareil à déplacement, où elle est condensée, où elle dissout les matières solubles, et d'où l'extrait s'écoule dans le flacon. Ici l'éther est de nouveau réduit en vapeur et refait le tour de l'appareil, jusqu'à ce qu'il ait épuisé la substance organique. Pour éviter une pression trop forte, on adapte un tube de sûreté dans le bouchon fixé dans le col de l'entonnoir à déplacement. Cet appareil remplit parfaitement bien le but auquel il est destiné, et peut être employé, moyennant quelques légères modifications, pour des extractions par l'alcool ou par l'eau.

M. *Kramer* (1) a décrit un appareil de ce genre pour l'alcool, qui est employé en grand à Milan, depuis 1843, par M. *Parelli Paradisi* dans la fabrication du sulfate quinique.

CIMENT POUR FIXER DU MÉTAL SUR DU VERRE OU SUR DE LA PORCELAINE. — M. *Herberger* (2) recommande, comme un excellent ciment pour fixer du métal sur du verre ou sur de la porcelaine, un mélange d'une dissolution épaisse de 2 onces de colle-forte et de 1 once de vernis d'huile de lin épais, ou de 3/4 d'once de térébenthine de Venise, qu'on fait bouillir ensemble en agitant jusqu'à ce que le mélange soit aussi intime que possible. Les pièces qu'on a cimentées doivent être attachées ensemble pendant quarante-huit à soixante heures.

ARGILE RÉFRACTAIRE POUR CREUSETS, ETC., ETC. — M. *Gaffard* (3) a indiqué un moyen de se procurer de l'argile réfractaire dans les endroits où la nature n'en fournit pas. Une argile n'est pas réfractaire, lorsqu'elle contient des bases qui la vitrifient. Ces bases sont la chaux, la magnésie,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 507.
(2) Jahrb. für Pharm., X, 249.
(3) L'Institut, n° 594, p. 175.

l'oxyde ferrique et la potasse, que l'on peut enlever en traitant la masse par l'acide chlorhydrique; dans ce but on délaie l'argile avec de l'acide chlorhydrique, de manière à former une bouillie; quand l'acide n'agit plus, on porte à l'ébullition; puis on fait égoutter; on lave la masse avec de l'eau, et ensuite on la sèche. Avec de l'argile qui avait été soumise à ce traitement, M. *Gaffard* a fait des creusets, dans lesquels il a pu fondre du fer forgé sans qu'ils se ramollissent.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Système de classification des minéraux. — M. *Naumann* (1) a publié un nouveau système de classification pour les minéraux, et a communiqué les bases sur lesquelles il l'a construit. Il envisage les principes de classification de l'histoire naturelle, ainsi que la forme cristalline, comme étant insuffisants pour une semblable classification. La composition est d'une importance bien plus grande. Il s'exprime, à cet égard, à peu près en ces termes : « J'ai toujours été convaincu que la minéralogie se privait de ce qu'elle offrait de plus beau et de plus important, qu'elle faisait preuve de pauvreté en méconnaissant sa véritable position comme branche spéciale de l'histoire naturelle, et qu'aveuglée par une idée fausse sur le rang supérieur et indépendant qu'elle occupe, elle conservait les anciens préjugés oryctognostiques, et avait recours seulement aux caractères extérieurs, comme si *toute espèce* de propriété n'était pas tirée de la *nature* des minéraux, et comme si les unes, telles que les ornements, appartenaient à leur constitution extérieure, et les autres à leur constitution essentielle. Ni les différents noms provenant des sciences à l'aide desquelles nous reconnaissons et déterminons les propriétés, ni le plus ou moins d'adresse qu'exigent les opérations, soit qu'il suffise de rayer, de limer, de fendre et de casser le minéral, soit qu'il soit nécessaire de le chauffer, de le fondre et de le dissoudre, ne peuvent justifier qu'on ait en vue *seulement certaines* propriétés, tandis qu'on en néglige d'autres qui sont de la plus haute importance. Ceci s'applique aussi bien à la classification des minéraux qu'à la détermination des espèces, et c'est pour cela qu'il faut avancer franchement la composition chimique, comme un des guides les plus essentiels pour la classification. Toutefois il ne faut pas perdre de vue que l'*analogie* doit être la base principale de la classification, *quelle que soit* la propriété où elle se rencontre. »

(1) Edinb. new Phil. Journ., XXXVIII, 29.

Nous voyons d'après cela qu'il admet l'emploi de deux bases pour sa classification; l'analogie est la base principale, et la composition lui est subordonnée.

Les minéraux doivent être classés, abstraction faite de leur forme cristalline, comme s'ils étaient entièrement dépourvus de toute forme géométrique, et l'on doit chercher l'analogie qu'ils présentent seulement *dans certaines propriétés physiques et dans les caractères chimiques* représentés par la composition.

L'*aspect métallique* (habitus) constitue un des caractères essentiels pour le classement, parce qu'on peut le distinguer à la première vue.

Les métaux natifs doivent par conséquent former le noyau central de ce système; les minéraux qui présentent un aspect analogue se grouperont de chaque côté, et les minéraux qui sont entièrement dépourvus de tout aspect métallique se rangeront aux extrémités et formeront le commencement et la fin du système.

Ce système est divisé en seize classes, et chaque classe en deux ordres, dont l'un comprend les minéraux hydratés, et l'autre ceux qui ne le sont pas; ces ordres ont quelquefois des subdivisions qui séparent les minéraux cristallisés des minéraux amorphes.

Comme cela me mènerait trop loin de suivre M. *Naumann* dans l'énumération systématique de tous les minéraux, je me bornerai à indiquer ici les 16 classes.

1. *Oxyde hydrique*, comprend l'eau, la neige et la glace.

2. *Hydrolites*, comprennent les acides des métalloïdes, ainsi que les oxysels et les sels haloïdes des alcalis et des terres, qui sont solubles dans l'eau ou qui ont une saveur. Ils sont divisés en deux ordres : 1° H. hydratés, 2° H. anhydres.

3. *Chalcohydrolites*, comprennent les acides métalliques et les oxysels et sels haloïdes des métaux, qui sont solubles et qui ont une saveur.

4. *Chalcohaloïdes*, sont insolubles dans l'eau, généralement colorés, d'une nature saline, et comprennent les oxysels et les sels haloïdes, dont la base, et quelquefois l'acide, ont un radical métallique.

5. *Lithohaloïdes*, sont insolubles dans l'eau, généralement incolores, d'une nature saline, et comprennent les sels haloïdes et les oxysels, dont le radical de la base ou de l'acide *dominant* n'est pas métallique (mais il ajoute que les silicates, les aluminates et les combinaisons des acides titanique, tantalique et niobique ne font pas partie de cette classe).

6. *Géolites*, ainsi appelés parce que les minéraux qui en font partie ont généralement l'aspect de pierres composées d'oxydes terreux. Ici appartiennent les silicates et les aluminates, dont les bases dominantes sont les alcalis et les terres.

7. *Amphotérolites*, comprennent les silicates et les aluminates dont

les bases sont essentiellement des alcalis, des terres et des oxydes métalliques, et dans lesquels une terre est souvent et presque entièrement remplacée par un oxyde métallique isomorphe.

8. *Chalcolites*, sont les silicates et les aluminates dont la base est essentiellement un oxyde métallique, et quelques titanates et tantalates.

9. *Oxydes métalliques*, comprennent les oxydes des métaux pesants et celles des combinaisons de ces oxydes entre eux, qui n'ont pas l'aspect de sels.

10. *Métaux* natifs et alliages natifs.

11. *Galénoïdes*, comprennent les sulfures, séléniures et tellurures métalliques, particulièrement ceux qui ont une couleur grise ou noire, rarement une couleur blanche ou celle du tombac, qui ont un aspect métallique, et qui sont malléables ou sectiles. La dureté atteint celle du spath calcaire.

12. *Pyritoïdes* ou pyrites, sont les sulfures et arséniures métalliques, particulièrement ceux qui ont une couleur jaune, blanche ou rouge, plus rarement grise ou noire, qui ont un aspect métallique, sont cassants, plus durs que le spath calcaire, et dans quelques cas aussi durs que le feldspath.

13. *Cinnabarites* ou blendes, sont les sulfures métalliques qui n'ont pas un aspect métallique, ou qui ont un aspect demi-métallique, qui sont transparents, sauf la blende de manganèse, dont l'éclat est compris entre celui du diamant et celui de la perle, qui sont sectiles ou un peu cassants, dont la dureté est à peu près celle du spath fluor, et dont la pesanteur spécifique oscille autour de 3,4.

14. *Thyolites*, ne comprennent que le soufre.

15. *Anthracides*, comprennent le charbon inorganique, le diamant, le graphite et le charbon provenant de corps organiques, l'anthracite, la houille et le lignite.

16. *Asphaltides*, comprennent les résines fossiles, la mellite et l'oxalate ferrique.

Ce système est sans contredit aussi bon que tout autre système qui est fondé sur une base mélangée. Il m'est impossible de comprendre comment on peut s'imaginer pouvoir obtenir un ensemble scientifique dans un système de classification, lorsqu'on ne part pas d'une base ou d'un principe unique. Je ne peux pas mieux comparer cette manière de faire une classification scientifique en prenant pour guides à la fois des principes scientifiques et des considérations étrangères, soit des opinions dominantes, des préjugés, etc., etc., qu'avec la vie ordinaire où on se laisse détourner du bien et du vrai par des considérations, de quelque nature que ce soit; tôt ou tard le moment arrive où l'on voit clair et où l'on désapprouve ses fautes.

Qu'il me soit permis d'exposer ici quelques considérations qui ont de l'importance quand on veut établir un système minéralogique, et qui ont d'autant plus d'à-propos que les différentes opinions sur la base sur laquelle un système minéralogique doit être fondé n'ont pas encore pu s'accorder sur celle qui doit être envisagée comme la plus scientifique et la plus exacte. Nous verrons donc encore paraître de temps en temps de nouveaux systèmes minéralogiques naturels qui seront basés, comme dans l'histoire naturelle organique, sur des analogies extérieures, sur des systèmes géométriques fondés sur la forme cristalline tant qu'elle suffit, et sur des systèmes chimiques fondés sur la composition. La plupart de ces systèmes ont plutôt pour but d'établir l'ordre suivant lequel les minéraux se laissent le mieux ranger dans une collection, que la succession la plus convenable pour décrire leur nature dans un mémoire scientifique et systématique.

Si l'on se trouvait dans le cas de devoir donner à quelqu'un une connaissance rationnelle des produits du règne minéral, la première question qui se présenterait serait : A quoi reconnaît-on ce qu'est un minéral? Maintenant il n'est certainement plus nécessaire de prouver que ce n'est ni la forme géométrique, ni la dureté, ni la pesanteur spécifique, ni la couleur, etc., etc., qui l'indique ; car, si toutes ces propriétés étaient parfaitement déterminées, on n'aurait cependant pas une idée de ce qu'est le minéral, tant que la composition en est inconnue. C'est par conséquent la composition qui détermine ce que le minéral est, d'où il résulte tout naturellement que, dans le système scientifique, les produits du règne minéral doivent être classés d'après ce qu'ils sont, et non d'après leur apparence. Le moment viendra où l'on aura de la peine à croire qu'il a existé une autre opinion sur la base du système de classification pour les minéraux, et qu'elle a eu des partisans obstinés.

Mais il y a eu réellement une époque, et elle n'est pas bien éloignée, où la minéralogie ne consistait qu'à chercher et à rassembler les produits du règne minéral, à observer et à déterminer exactement leurs propriétés extérieures, et à donner des noms différents à ceux qui ne présentaient pas une analogie parfaite ; on les classait alors, comme les objets de l'histoire naturelle organique, d'après les analogies des genres. C'était alors le seul moyen qu'on avait de mettre un peu d'ordre dans les collections, et ce moyen suffisait. Cependant, à cette même époque et avant l'apparition d'aucune espèce d'essai de classer les minéraux systématiquement, l'industrie avait appris à extraire de certaines pierres de l'argent, du cuivre, de l'étain, du plomb, du fer, etc., etc., et introduisait dans les premiers systèmes l'idée de minerais de fer, de plomb, d'étain, de cuivre et d'argent, que l'on classait d'après le métal qu'ils contenaient. Cela dénote le

sentiment, que les éléments qu'un minéral contient doivent donner une idée de ce qu'il est.

Depuis lors les efforts persévérants de *Klaproth* et de *Vauquelin* ont fait connaître la composition d'un très grand nombre de minéraux, qui a répandu une lumière plus générale sur leur nature chimique. A cette époque on a commencé à en sentir toute l'importance; mais on n'a pas encore pu en faire l'application à un système de classification, parce qu'il restait encore une trop grande quantité de minéraux qui n'avaient pas été décomposés. Il n'y a en effet que quarante et quelques années que *Klaproth* a enrichi la science de la découverte que certaines pierres renferment de la potasse, et que cette dernière constitue un élément essentiel du feldspath.

Les grands minéralogistes de cette époque n'étaient pas des chimistes, et n'avaient pas besoin de l'être. Les élèves qu'ils formaient à leur école ne le devenaient pas non plus; cependant le besoin de cette science commençait à se faire sentir, et cela d'autant plus que de son côté elle commençait à s'introduire à pas de géant dans la minéralogie. Les minéralogistes qui s'étaient formés sans le secours de la chimie, dans le nombre desquels on en compte plusieurs qui se sont distingués par des connaissances étendues sur l'aspect extérieur des minéraux, leurs noms et les localités où ils se rencontrent, voulaient maintenir la minéralogie dans un état d'indépendance complète à l'égard d'une science à laquelle ils étaient pour ainsi dire étrangers. Cela est inhérent à la nature humaine; mais il en est résulté une lutte pour empêcher la minéralogie de succomber et de se soumettre aux vues des chimistes. Pendant ce temps, il s'est formé encore une autre génération de combattants, quoique moins nombreuse, contre l'influence de la chimie sur la minéralogie, comme science indépendante; il est par conséquent évident que la chimie ne sera pas adoptée comme la seule base essentielle de la minéralogie, envisagée comme science, tant que les défenseurs des opinions de l'ancien temps n'auront pas quitté la scène; mais elle le sera lorsque tous ceux qui entreprendront l'étude de la minéralogie seront convaincus de la nécessité de posséder des connaissances précises et étendues sur la chimie inorganique, et ce temps viendra.

Personne n'ignore que l'école de *Werner* s'attachait à observer les propriétés extérieures, en général, avec une sagacité toute particulière. Les minéralogistes qui se sont formés à cette école n'abandonneront jamais la notion d'*espèce* fondée sur ces propriétés, et continueront à l'envisager comme essentielle à la minéralogie.

L'école de *Haüy* s'attachait principalement à la forme des cristaux. Les progrès que la science a faits sous l'influence des travaux de *Haüy*

et de ses élèves sont vraiment étonnants ; mais ces derniers n'étaient pas plus versés dans la chimie que les élèves de l'école de *Werner*, bien que *Haüy* permît ouvertement et employât la composition, autant qu'on pouvait le faire de son temps, comme une des bases de la classification.

A la suite de cela, on a élaboré la doctrine des formes cristallines, comme une science particulière, sous le nom de cristallographie, et les formes cristallines ont été classées systématiquement. Cette classification est devenue, dans la main de *Mohs*, la base d'un système minéralogique, dans lequel les minéraux cristallisés étaient intercalés dans les groupes des formes cristallines, et les minéraux amorphes formaient un appendice, ne pouvant pas être classés dans ce système. *Mohs* cherchait de cette manière à placer la minéralogie dans une indépendance telle, de tout ce qui n'était pas forme cristalline, pesanteur spécifique, dureté et autres propriétés de ce genre, qu'il déclara que le concours de la chimie, et même de tout ce qui modifiait la forme d'un minéral, était étranger à la minéralogie, envisagée comme science particulière et indépendante. Son système a eu du succès et des partisans ; ces derniers cependant n'ont point été aussi loin que lui, c'est-à-dire jusqu'à envisager la minéralogie comme n'ayant aucun secours à recevoir de la chimie. Mais la base de cette classification, ainsi que toutes les bases qui évitent l'emploi de la connaissance de ce qu'un minéral est, quant à sa composition, ne doit pas s'attendre à être généralement adoptée ou à avoir une longue durée, et son principal appui est tombé quand son auteur a cessé de vivre. On est arrivé maintenant à être de plus en plus convaincu que le principe à suivre pour la classification des minéraux, c'est-à-dire pour savoir ce qu'ils sont, doit être cherché dans la composition chimique.

J'ai fait, il y a plus de trente ans, un essai d'une semblable classification (1), qui peut être envisagée comme le premier essai de ce genre qui ait été achevé. Le principe qui a servi de base à ce système a été exclusivement la composition chimique, et je persiste encore maintenant à l'emploi exclusif de cette base, comme étant la seule qui puisse conduire à un résultat satisfaisant.

Ce système a occasionné d'un côté une grande opposition, et de l'autre une demi-approbation, accompagnée de tentatives à un perfectionnement, en incorporant certaines bases du système naturel dans le système chimique. Il en est résulté des systèmes minéralogiques mixtes, dont aucun n'a obtenu l'approbation générale. A cet égard la minéralogie est dans la plus grande confusion. Chaque auteur fait un système particulier, fondé

(1) Fœrsœk, etc., etc. Essai sur un système minéralogique purement scientifique, fondé sur l'emploi de la théorie électro-chimique et des proportions chimiques. Stockholm, chez *Gadelius*. 1814.

sur des bases de nature différente, telles que la composition, la forme cristalline et l'analogie des propriétés extérieures, en donnant la préférence à l'une ou à l'autre, suivant ses habitudes, et quelquefois à des bases différentes dans différentes parties du système; toutefois l'on voit clairement qu'il cherche avant tout à grouper ensemble, autant que cela peut se faire, des objets qui présentent une analogie extérieure. Cette manière de faire est extrêmement préjudiciable à l'étude de la minéralogie. Il faut commencer par se familiariser avec une multitude de systèmes éphémères, et avec des termes qui changent avec chaque système, et le mal empire à l'apparition de chaque nouvel auteur. On peut facilement apprécier l'influence qu'a exercée cette multiplicité de systèmes en comparant l'extension qu'avait l'étude approfondie de la minéralogie, lorsqu'elle ne se divisait qu'entre les systèmes de *Werner* et de *Haüy*, avec ce qu'elle est devenue de nos jours.

Le but de ces observations est d'attirer l'attention des minéralogistes sur la nécessité de s'accorder sur les bases de classification, et, s'il était possible, de convenir d'un système minéralogique unique, qui serait généralement adopté. Un système semblable pourra avoir peut-être des défectuosités; mais où chercher la perfection absolue? Que l'on ne croie pas qu'on puisse remédier à une légère défectuosité d'un système par la refonte complète de ce système, ou bien qu'il soit nécessaire d'y remédier sur-le-champ dès qu'elle a été aperçue. L'on voit souvent les défauts longtemps avant de réussir à trouver les moyens de les faire disparaître, et cependant il faut attendre ce moment pour y remédier, à moins qu'on ne veuille remplacer une défectuosité par une autre défectuosité.

Je suis loin de vouloir proposer l'essai de classification que j'ai avancé, comme le système de minéralogie qui doit être généralement adopté, car il requiert plusieurs modifications essentielles; mais je désire examiner ici quelques questions qui doivent être résolues lorsqu'il s'agit d'établir un système minéralogique général.

La première est qu'aucune considération étrangère à la composition ne doit intervenir dans la classification. Pour le moment, c'est cette idée qui présente le plus de difficultés pour être adoptée. L'habitude de classer les produits inorganiques, d'après les mêmes principes que les produits organiques, s'est tellement enracinée dans la minéralogie, qu'il sera très difficile de la faire disparaître complétement. Elle est une conséquence de l'importance qu'on a attribuée à l'idée de ce qu'on appelle une espèce minéralogique. En disant que la minéralogie ne présente rien qui corresponde à la notion d'espèce, je me mets probablement en opposition avec tous les minéralogistes de notre époque; car on envisage comme un grand mérite chez un auteur d'un traité de minéralogie, qu'il définisse nettement l'espèce, sans la diviser inutilement en plusieurs espèces, ou sans

y faire rentrer ce qui n'y appartient pas. Ici c'est le principe naturel qui l'emporte sur le système chimique.

Mais qu'est-ce que la minéralogie a à classer ? C'est, ou bien des corps simples, des éléments, ou bien des combinaisons chimiques inorganiques de ces éléments. Qu'est-ce qui détermine leur identité ou leur non-identité ? Ce sont les éléments et les différentes proportions chimiques suivant lesquelles ils sont combinés. Une différence dans la nature des éléments, ainsi que dans leurs proportions relatives, détruit l'identité ; personne ne contestera cela. Eh bien ! que l'on cherche, dans quelque traité de minéralogie que ce soit, l'augite, l'amphibole, le grenat, le mica, etc., etc., on trouvera des espèces bien déterminées dans lesquelles la nature de la composition aura de l'analogie, mais dans lesquelles les éléments seront le plus souvent très différents, de sorte que les systèmes de classification groupent dans la même espèce des corps qui ne sont pas chimiquement identiques. A mesure que la chimie a fait des progrès, nous avons reconnu de plus en plus qu'un groupement moléculaire analogue détermine une analogie de forme géométrique et d'autres propriétés extérieures ; mais réunir dans une même espèce des combinaisons semblables d'éléments différents est une des plus grandes erreurs qu'on ait pu commettre. Serait-il correct en minéralogie de réunir dans la même espèce l'arseniate sodique et le phosphate sodique cristallisés (dans la supposition qu'ils se trouvassent dans le règne minéral), parce qu'on ne peut les distinguer l'un de l'autre ni par la forme, ni par les propriétés extérieures ? Cette confusion ne pourra pas disparaître tant qu'on conservera en minéralogie la notion d'espèce de l'histoire naturelle. La nature inorganique diffère tellement sous tous les rapports de la nature organique, qu'il faut y faire disparaître même l'ombre de la classification de cette dernière. Je sens parfaitement combien ces considérations sont prématurées dans ce moment pour gagner l'approbation, mais il faut commencer une fois à diriger l'attention de ce côté, car tôt ou tard la chimie fera valoir son droit exclusif de classer les combinaisons qui se rencontrent dans la nature inorganique.

Le système chimique de la minéralogie qui doit prévaloir un jour est encore à faire. Or, comme ce système sera une exposition chimique scientifique, il est évident que l'ordre que l'on suit dans l'exposition de la science principale peut aussi servir de base pour les combinaisons chimiques natives de la nature inorganique, de sorte que l'on peut obtenir autant de systèmes minéralogiques chimiques qu'il existe de modes d'exposition dans les différents traités de chimie des différents auteurs. Cependant si l'on considère la minéralogie comme une branche spéciale de la science, on reconnaît que l'ordre qui peut être très convenable pour exposer les éléments de la chimie est loin d'être celui qui se prête le mieux

au classement des combinaisons natives de la chimie inorganique, et par conséquent que ce dernier peut différer plus ou moins du premier.

La minéralogie s'occupe de deux catégories de fossiles bien distinctes; l'une comprend les fossiles inorganiques et l'autre ceux qui ont eu une origine organique. C'est pour les premiers que le système chimique doit être exclusivement employé; pour les seconds le système naturel est plus applicable que le système chimique.

La partie inorganique est tellement plus considérable, qu'anciennement la partie organique ne formait guère qu'un appendice à la première. Les corps inorganiques se divisent en corps simples et en corps composés.

Bien qu'un très petit nombre d'éléments se rencontrent à l'état isolé dans le règne minéral, il est cependant nécessaire pour le système minéralogique de les classer systématiquement, afin de pouvoir ensuite baser sur cet ordre la classification des combinaisons.

Il est complétement inutile pour le système minéralogique de diviser les éléments en groupes distincts; mais il faut emprunter à la chimie la distinction qu'elle fait entre les éléments, relativement aux métaux et aux métalloïdes, et le groupement de ces derniers en générateurs de bases (éléments amphogènes) et en générateurs de sels (éléments halogènes). Pour le système minéralogique, il suffit de déterminer dans quel ordre ils doivent se succéder, et cet ordre ne fait partie du système minéralogique que comme un plan.

La manière la plus avantageuse d'établir cet ordre est de commencer par l'élément le plus électro-positif, et de terminer par celui qui est le plus électro-négatif, en inscrivant les éléments dans l'ordre suivant lequel la nature électro-chimique de leurs oxydes devient de moins en moins électro-positive. On rencontrera dans un ordre semblable, comme en chimie, quelque incertitude sur le véritable rang que doivent occuper certains éléments, s'il faut les placer avant ou après d'autres corps; cela est un inconvénient auquel on ne pourra remédier que lorsqu'on aura acquis sur ces corps une connaissance plus complète que celle à laquelle on est parvenu jusqu'à ce jour. Pour ces corps, l'ordre ne pourra être envisagé que comme *conventionnel*, en attendant qu'il puisse devenir *rationnel*.

Je propose comme ordre conventionnel pour les éléments, la série électro-chimique suivante :

Potassium.	Barium.	Yttrium.	Thorium.
Sodium.	Strontium.	Glucinium.	Cérium.
Lithium.	Calcium.	Aluminium.	Lanthanium.
Ammonium.	Magnésium.	Zirconium.	Didymium.

Urane,	Mercure.	Carbone.	Arsenic.
Manganèse,	Argent.	Bore.	Phosphore.
Fer.	Palladium.	Titane.	Nitrogène.
Nickel.	Rhodium.	Tantale.	Sélénium.
Cobalt.	Ruthénium.	Niobium.	Soufre.
Zinc.	Iridium.	Tungstène.	Oxygène.
Cadmium.	Platine.	Molybdène.	Iode.
Étain.	Osmium.	Vanadium.	Brome.
Plomb.	Or.	Chrome.	Chlore.
Bismuth.	Hydrogène.	Tellure.	Fluor.
Cuivre.	Silicium.	Antimoine.	

Si l'on admet cet ordre conventionnellement, ou un autre semblable qui serait peut-être plus commode et en même temps plus exact, il est facile, en le prenant pour base, de construire un système minéralogique qui pourrait comprendre les classes suivantes :

1. *Corps élémentaires* rangés dans l'ordre indiqué par la série.

2. *Combinaisons des métaux entre eux*, exposées dans un ordre tel que le rang de la combinaison soit déterminé par le métal qui se trouve le plus bas dans la série ; la combinaison binaire en premier lieu, et ensuite celles de cette combinaison avec une autre combinaison binaire, si elle existe, contenant un métal qui occupe un rang plus élevé dans la série.

3. *Combinaisons des corps simples avec les éléments amphogènes*, séléniures, sulfures et oxydes, en ayant soin de les ranger selon l'ordre indiqué par la série.

4. *Combinaisons des corps simples avec les éléments halogènes.* Les sels haloïdes suivant le même ordre, et en faisant suivre chacun d'eux des combinaisons natives qu'il forme avec l'eau, avec l'oxyde du radical, et avec d'autres sels haloïdes.

5. *Combinaisons d'oxydes basiques avec les oxides électro-négatifs ou les acides.* Hydrates, silicates, carbonates (après lesquels on peut placer le seul oxalate et mellitate natifs que nous connaissions), borates, titanates, tantalates, niobates, tungstates, molybdates, vanadates, chromates, antimoniates, arséniates, phosphates, nitrates et sulfates, avec leurs combinaisons hydratées, immédiatement après les combinaisons anhydres ; après cela, les combinaisons basiques, anhydres et hydratées, ensuite les sels doubles qu'ils forment avec les sels haloïdes et les oxysels, de tous les métaux qui se trouvent dans la série et dans le même ordre que le radical de la base du nouveau sel occupe dans la série.

On pourrait faire l'observation que cet ordre paraît simple et naturel; mais il offre néanmoins de grandes difficultés dans l'exécution, et l'on ne tarde pas à reconnaître qu'elles sont insurmontables. Doit-on réellement

confondre dans une même espèce le diamant, le graphite et le charbon de bois, ou bien le rutile, la brookite et l'anatase, ou bien encore le spath calcaire et l'arragonite? Aucun minéralogiste ne voudra donner son approbation à un système pareil; mais je ferai remarquer que parmi les corps inorganiques du règne minéral il ne se trouve rien qui puisse être comparé à ce que l'on appelle une espèce dans l'histoire naturelle; que la notion d'espèce qu'on a empruntée à cette dernière n'est en aucune façon applicable aux corps inorganiques, et qu'elle doit être entièrement exclue d'un traité *scientifique* de minéralogie. L'on n'a affaire qu'avec des corps élémentaires et avec leurs combinaisons inorganiques. Ce sont en définitive ces corps-là qu'il s'agit de classer systématiquement.

Les éléments offrent des modifications allotropiques différentes, au moins quelques uns d'entre eux, qui donnent naissance souvent à des modifications isomériques; dans ce cas, il faut réunir les éléments ou les combinaisons qui présentent plusieurs modifications, en leur laissant les noms empiriques qui ont été adoptés, et donner dans les traités la description des différences de propriétés physiques et chimiques. On réussira à surmonter cette difficulté en échangeant les dénominations de la nature organique, qui sont impropres pour la nature inorganique, contre des dénominations chimiques parfaitement bien adaptées et correctes.

Mais, demandera-t-on, que faut-il faire à l'égard des substitutions isomorphes? La première condition est de ne pas les réunir dans une même espèce, car cela revient à cacher une difficulté, ou plutôt une inexactitude, que l'on ne veut pas se donner la peine de surmonter. Celui qui dans la même espèce que l'augite classe $CS^2 + MS^2$ (je ne me sers ici que des formules minéralogiques des silicates à cause de la facilité avec laquelle on les comprend au premier coup d'œil) et $CS^2 + fS^2$, commet la même erreur que celui qui confondrait le sulfate magnésico-potassique et le sulfate ferroso-potassique comme étant le même sel, parce qu'ils possèdent l'un et l'autre la même forme cristalline.

Mais, dira-t-on, dans l'augite la magnésie n'est souvent pas substituée entièrement par de l'oxyde ferreux, où faut-il alors placer la combinaison? Elle constitue cependant un sel double de magnésie dans lequel la magnésie est plus ou moins substituée par une autre base. Dans ce cas, ces combinaisons peuvent et doivent être placées près de $CS^2 + MS^2$. Ne nous laissons pas induire en erreur par l'expression *substitué;* elle n'est employée que comme l'explication de l'analogie de la forme cristalline, que l'on comprenait plus facilement à l'apparition de l'isomorphie au moyen de cette expression. L'idée scientifique véritable n'est pas celle d'une substitution, mais que les corps isomorphes cristallisent ensemble en proportions variables, quels que soient la combinaison chimique et le

nombre d'atomes. $CS^2 + \overset{M}{\underset{f}{}}S^2$ est par conséquent une réunion par la cristallisation de $CS^2 + MS^2$ et de $CS^2 + fS^2$, et doit être classée d'après celle des bases qui se trouve la dernière dans la série; dans ce cas-ci, c'est l'oxyde ferreux. Chacun peut naturellement, selon son idée, faire abstraction de petites quantités qui peuvent être considérées comme constituant des mélanges étrangers qui se rencontrent dans tous les minéraux.

Il y a des augites noires qui contiennent de l'alumine et peut-être même de l'oxyde ferrique, dans lesquelles ces oxydes jouent le rôle de l'acide silicique. On les place ordinairement toutes dans l'espèce bigarrée des augites. Elles constituent cependant des réunions par la cristallisation de silicates avec des aluminates; ce qui prouve le mieux l'erreur qu'on commet en groupant dans la même espèce des combinaisons chimiques qui présentent de l'analogie dans le genre de la composition, mais qui diffèrent considérablement à l'égard des éléments qu'elles contiennent. Il faut les considérer comme des aluminates et des silicates réunis par la cristallisation.

Plusieurs minéralogistes trouveront probablement que c'est fort ridicule de vouloir placer les augites à plusieurs endroits différents du système minéralogique; mais nous ne classons pas des formes, ce sont des combinaisons que nous classons. Or, comme des combinaisons semblables de corps simples différents offrent souvent la même forme cristalline, il est évident que les mêmes formes cristallines doivent se retrouver à plusieurs endroits. Ce que nous venons de dire pour la forme de l'augite s'applique également à beaucoup d'autres formes cristallines. Je suis convaincu qu'en adoptant ces bases pour la rédaction d'un système chimique de minéralogie, l'on ne rencontrera que très peu de difficultés dans les détails.

Diminution de la pesanteur spécifique des minéraux par la fusion. — M. *Deville* (1) a confirmé par de nouvelles expériences que certains minéraux cristallisés appartenant à la catégorie des silicates acquièrent une pesanteur spécifique plus faible par la fusion. Comme le verre qu'on obtient par la fusion est souvent bulleux, on l'a réduit en poudre fine avant d'en déterminer la pesanteur spécifique. Voici un tableau qui représente les diminutions qu'ont éprouvées les minéraux suivants :

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 295.

	Pesanteur spécifique	
	avant la fusion.	après la fusion.
Labrador cristallisé.	2,6894	2,5255
Feldspath. . . .	2,561	2,351
Amphibole . . .	3,2159	2,8256
Pyroxène	3,2667	2,8035
Péridot de Fayo. .	3,3813	2,8517

(Le péridot ordinaire étant infusible, il faut que celui-ci ait été composé en grande partie de f S, qui est fusible).

Cette expérience explique en partie le fait observé par M. *Alex. Brongniart* que la porcelaine, malgré la contraction qu'elle éprouve par la cuisson (en vertu du rapprochement des parties résultant d'une demi-fusion), possède après cette opération une pesanteur spécifique plus faible. La porcelaine récemment préparée a une pesanteur spécifique de 2,62 après la première cuite, tandis qu'après la cuisson définitive elle n'est que de 2,242.

M. *G. Rose* (1) a fait à cette occasion des expériences semblables sur la porcelaine de Berlin, et a obtenu le même résultat à quelques petites différences près dans les chiffres. La porcelaine de Berlin est composée de feldspath et de kaolin de Marl, près Halle, sans autre addition. La pesanteur spécifique du feldspath diminuait de 1/10 par la cuisson, et le kaolin, qui ne fond pas, éprouvait par une forte calcination une diminution de pesanteur spécifique de 2,633 à 2,564. En calculant d'après cela la diminution de pesanteur spécifique que devrait éprouver la porcelaine, on obtient 2,518, tandis que par l'expérience on obtient réellement 2,452; ce qui a conduit M. *Rose* à supposer que pendant la cuisson le feldspath, qui est fusible, se combine avec une plus grande quantité d'alumine, et donne lieu à une nouvelle combinaison qui, à l'état de demi-vitrification, possède une pesanteur spécique plus faible que le mélange.

Pseudomorphoses minérales artificielles. — Pendant ces dernières années, on a étudié à différentes reprises les pseudomorphoses minérales, à l'instigation de M. *J.-R. Blum*, qui, dans un ouvrage intitulé *les Pseudomorphoses du règne minéral* (Stuttgard, 1843, p. 378), a spécialement traité de ce sujet. Dans le Rapport précédent, page 183, j'ai cité l'ouvrage de M. *Haidinger*, et M. *Dana* (2) a publié depuis lors de nouvelles recherches sur ce phénomène. J'indique ici ces travaux en vue de ceux qui désirent approfondir ce jeu intéressant de la nature.

(1) Pogg. Ann., LXVI, 97.

(2) Silliman's Amer. Journ., XLVIII, 84.

Je me bornerai à décrire quelques expériences de M. *Stein* (1), dont le but était de produire artificiellement des pseudomorphoses minérales. Il a plongé un cristal de gypse de Montmartre dans une dissolution de carbonate sodique, et l'y a maintenu pendant plusieurs semaines à une température de 50°. Le cristal de gypse s'est converti, sans changer de forme, en un cristal de carbonate calcique avec la texture feuilletée suivant une direction, et avec les stries qui se trouvent sur les faces contournées.

L'on n'a pas pu réussir à convertir du spath calcaire en oxyde ferrique, ayant la forme de la chaux carbonatée, au moyen d'une dissolution de chlorure ferrique; mais on a pu l'obtenir facilement en mélangeant la dissolution avec un sel ferreux, qui a donné lieu d'abord à du carbonate ferreux. Un cristal d'argent rouge, plongé dans une dissolution de sulfure ammonique, s'est converti en peu d'heures en sulfure argentique ayant la même forme. Je rappellerai à cette occasion une expérience que j'ai décrite il y a plusieurs années, et qui consistait à convertir du fer carbonaté cristallisé en pyrite magnétique, avec la même forme et les mêmes clivages, en le chauffant longtemps de suite dans un courant d'hydrogène sulfuré.

PLÉOCHROÏSME DES MINÉRAUX. — M. *Haidinger* (2) a publié un travail intéressant et instructif sur les différentes couleurs que quelques minéraux présentent dans certaines directions. Certains minéraux offrent des couleurs différentes dans deux directions, d'autres dans trois directions. On a appelé cette propriété dichroïsme, trichroïsme, polychroïsme. M. *Haidinger* propose de désigner l'ensemble de ce phénomène par le mot commun de *pléochroïsme.* Quant aux détails, je dois renvoyer au Mémoire qui ne se prête pas à un court extrait.

MÉLANGES ÉTRANGERS DANS LES MINÉRAUX. — Dans le Rapport précédent, page 202, nous avons vu que M. *Schéerer* a été conduit, par ses recherches sur la cause de l'irisation du feldspath aventuriné, à énoncer l'opinion que des mélanges de ce genre dans la plupart des minéraux cristallisés, dont les cristaux lamelleux d'oxyde ferrique dans le feldspath sont un exemple, sont très fréquents, et sont probablement la cause des matières étrangères aux minéraux que l'on obtient par l'analyse. A cette occasion il a examiné au microscope (3) différents minéraux cristallisés, il a employé un grossissement de 250 fois, et a dessiné une foule de corps étrangers cristallisés, réguliers ou irréguliers, qui se trouvent dispersés dans ces cristaux.

(1) Mémoire lu à la Société de médecine et d'histoire naturelle à Dresde, le 20 janvier 1845.

(2) Pogg. Ann., LXV, 1.

(3) Pogg. Ann., LXIV, 163.

Voici les résultats principaux de cette recherche.

1. Certains feldspaths (orthoclases, oligoclases et labradors) contiennent des cristaux microscopiques d'oxyde ferrique, et probablement souvent aussi du fer titané, de forme régulière, qui sont empâtés en si petite quantité dans le cristal, qu'ils constituent rarement plus de 1/2 ou 1 p. 100.

2. L'hyperstène, la bronzite, le diallage et l'anthophyllite renferment d'innombrables lamelles de corps d'une couleur foncée, qui occasionnent le chatoiement de ces minéraux ; le chatoiement est plus prononcé sur les clivages distincts. Ces corps étrangers peuvent s'élever à plusieurs centièmes.

3. La couleur des feldspaths colorés est due souvent à un mélange pulvérulent dont la quantité est en général très faible.

Les minéraux qui offrent des plans de clivages distincts sont le plus sujets à ces mélanges. Il convient par conséquent, avant d'analyser un minéral, de l'examiner au microscope ; mais pour cela il faut que les corps étrangers qu'il contient aient une autre couleur ou une réfraction différente. Les minéraux opaques ne peuvent pas être soumis à cet examen.

PHOSPHATES CONSTITUANT DES MÉLANGES DANS DES MINÉRAUX. — Il a été question, dans le Rapport précédent, page 239, d'expériences de M. *Fownes* qui semblent prouver que quelques roches primitives et quelques produits volcaniques contiennent de l'acide phosphorique. M. *Kersten* (3) a fait de nouvelles recherches pour contrôler cette donnée, soit sur des roches des mêmes localités que celles que M. *Fownes* avait examinées, soit sur d'autres roches, et n'a jamais pu y découvrir de l'acide phosphorique. Il fondait la roche, réduite en poudre impalpable, avec 4 parties de carbonate sodique, reprenait par l'eau, saturait la dissolution filtrée par de l'acide nitrique, évaporait à siccité, redissolvait dans l'eau, et traitait la dissolution par le nitrate argentique et par d'autres réactifs qu'on emploie pour l'acide phosphorique, sans en trouver une trace.

M. *Elsner* (4) est arrivé au même résultat en opérant sur des roches volcaniques.

M. *Sullivan* (3) a à son tour examiné ce sujet, et a obtenu un résultat tout-à-fait opposé. Il prétend que si l'on n'a pas trouvé de l'acide phosphorique, cela vient de ce qu'on a opéré sur de trop petites quantités, qui en ont fourni trop peu pour être appréciable au nitrate argentique ; car ce réactif ne précipite pas l'acide phosphorique d'une manière com-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 266.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 315.
(3) Phil. Mag., XXVII, 161.



plète. Il opère à la fois sur 2 à 4 onces de minéral, et précipite l'acide phosphorique au moyen d'oxyde ferrique dans une dissolution d'acide acétique. Il paraît que ces expériences ont été faites sous la direction de M. *Liebig*.

Voici la méthode qu'il suit : les minéraux que les acides décomposent doivent être préalablement calcinés ; on les dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique ; on évapore à siccité ; on humecte le résidu avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; puis on le dissout dans l'eau. Si cette dissolution contient du fer, on ajoute un peu de chlorure ferrique, et on la mélange ensuite avec une dissolution d'acétate potassique, de manière à saturer complétement l'acide chlorhydrique libre ; le phosphate ferrique, qui est insoluble dans l'acide acétique, se précipite. Si le minéral est insoluble dans les acides, on le fond avec du carbonate sodique ; on sépare ensuite l'acide silicique de la manière ordinaire, et l'on soumet la dissolution au traitement par l'acétate potassique. On examine ensuite le précipité par voie sèche au chalumeau, au moyen du fer et de l'acide borique, et par voie humide, après l'avoir dissous, au moyen d'un mélange de sulfate magnésique et d'ammoniaque, ou avec du nitrate argentique.

Cette méthode est assez ingénieuse ; cependant on peut objecter que, si la quantité d'acide phosphorique est très minime, il peut échapper complétement si la dissolution contient trop de fer ; car, d'après ce que nous avons vu p. 154, l'acétate ferrique peut retenir en dissolution une petite quantité de phosphate ferrique basique.

M. *Sullivan* a examiné le granite, le gneiss, des schistes de formations plus ou moins anciennes, des produits volcaniques, des grès anciens, des calcaires récents, l'olivine, l'amphibole, l'augite, le mica, et a trouvé dans tous ces minéraux des traces d'acide phosphorique. Il a trouvé en outre de l'acide phosphorique dans le tinkal (borax natif), jusqu'à 2 pour cent, et dans la datolite d'Europe et d'Amérique.

M. *R. D. Thomsen* (1) a fait un grand nombre d'expériences sur la présence de l'acide phosphorique dans différentes espèces de minéraux terreux, et a trouvé dans tous de l'acide phosphorique.

Fluor dans des roches. — M. *Sullivan* (2), dans ses expériences sur les roches, ne s'est pas borné à chercher l'acide phosphorique ; mais il a étendu ses recherches sur le fluor, et a trouvé que cet élément est presque aussi répandu dans les roches que l'acide phosphorique. Pour découvrir le fluor dans les minéraux qui ne se dissolvaient pas dans les acides, il les fondait avec un alcali, reprenait par la plus petite quantité d'eau possible, filtrait, chassait l'acide carbonique, en sursaturant la dissolution

(1) Phil. Mag., xxvii, 310.
(2) Phil. Mag., xxvii, 229.

dans un creuset de platine par de l'acide chlorhydrique et en laissant évaporer le gaz, et ajoutait ensuite un petit excès d'ammoniaque caustique, privé d'acide carbonique par de l'hydrate calcique. Cette dissolution ayant été introduite dans un flacon, il y versait un peu de chlorure calcique, bouchait le flacon, et l'abandonnait à lui-même pendant vingt-quatre heures pour donner au précipité le temps de se rassembler. Ce précipité est du fluorure calcique, mélangé souvent avec du phosphate calcique. Le fluor y a été découvert par la méthode ordinaire, qui consiste à traiter par l'acide sulfurique concentré, pour produire une corrosion sur du verre.

MINÉRAUX NOUVEAUX. — COBALT SULFURÉ. — M. *Middleton* (1) a décrit un cobalt sulfuré nouveau, Ċo, qui se trouve à Ragpootanah, dans la partie occidentale de l'Indoustan, localité très remarquable par sa richesse en minerais, et particulièrement en sulfure cuivrique, sulfate cuivrique et alun. Le cobalt sulfuré qui s'y trouve est d'une grande pureté; il est amorphe, tantôt en veines, tantôt en grains disséminés et d'une couleur gris d'acier tirant sur le jaune. Il est accompagné de pyrite magnétique; mais cette dernière est isolée au point qu'on peut l'enlever entièrement de la poudre au moyen de l'aimant; elle constitue environ 9,22 pour cent de la poudre. L'analyse a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Cobalt	64,64	1	64,744
Soufre.	35,36	1	35,256

Les joailliers indiens s'en servent pour donner à l'or une couleur rose tendre.

DUFRÉNOYSITE. — M. *Damour* (2) a décrit un nouveau minéral qu'il a appelé *dufrénoysite*, en l'honneur de M. *Dufrénoy* le minéralogiste. On le trouve dans la dolomie du Saint-Gothard, où il forme des filons rubanés, dans lesquels il est accompagné de réalgar, d'orpiment, de zinc sulfuré et de pyrite de fer. Il ressemble, quant à la couleur, au cuivre gris, et se présente quelquefois en dodécaèdres rhomboïdaux; il appartient par conséquent au système régulier.

La dufrénoysite est grise, douée de l'éclat métallique, cassante, à cassure résineuse, sans clivages, donne une poudre brun-rouge, fond au chalumeau en répandant d'abord l'odeur du soufre, puis celle de l'arsenic, et a une pesanteur spécifique de 5,549. Quand on la chauffe dans le tube fermé, elle produit un sublimé rouge de sulfure arsénique sous forme de

(1) Chem. Gazette, n° 77, p. 23.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 379.

gouttes. Elle se dissout dans les flux, et donne un verre incolore. Quand on la chauffe fortement sur le charbon, elle laisse un grain de plomb. L'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et la potasse caustique la décomposent à l'aide de l'ébullition. Elle est composée de :

Soufre.	22,40
Arsenic	20,69
Plomb.	55,40
Argent.	0,21
Cuivre.	0,31
Fer.	0,44
	99,53

$= \overset{\prime}{Pb}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{As}$ ou bien $\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As} + \overset{\prime}{Pb}$, et possède, par conséquent, une composition analogue à celle d'un federerz (antimoine sulfuré capillaire), dans lequel l'arsenic serait remplacé par de l'antimoine.

XYLITE. — M. *Hermann* (1) a analysé un minéral dont la localité est inconnue, qui se trouve dans la collection du général russe Struguwschtschikoff, et qu'il a appelé *xylite*, à cause de la ressemblance extérieure qu'il présente avec le bois. Il est accompagné de cuivre bleu, qui a fait croire qu'il provient de l'Oural. Il est brun-noisette, à texture fibreuse, mais les fibres sont un peu enchevêtrées ; il se laisse fendre en morceaux un peu flexibles. Il est opaque, chatoyant, de la dureté du spath calcaire, et a une pesanteur spécifique de 2,935.

Au chalumeau, il donne de l'eau et fond sur les bords en produisant une masse noire. Avec une petite quantité de soude, il donne une perle noire ; avec une grande quantité de soude, il pénètre en partie dans le charbon, et produit du fer réduit. Avec le borax, il donne une perle fortement colorée par du fer. Les acides ne l'attaquent pas. D'après l'analyse il contient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Acide silicique . .	44,06	4	44,89
Oxyde ferrique. . .	37,84	2	38,89
Chaux.	6,58	1	6,83
Magnésie.	5,42	1	5,02
Oxyde cuivrique . .	1,36	»	»
Eau	4,70	1	4,37

$= (\dot{C}a\,\dddot{S}i + \ddot{\overline{F}}e\,\dddot{S}i + \dot{H}) + (\dot{M}g\,\dddot{S}i + \ddot{\overline{F}}e\,\dddot{S}i + \dot{H})$, ou bien $\overset{C}{\underset{M}{}}S^3 + FS + Aq$.

STROGONOWITE. — M. *Hermann* (2) a en outre décrit un autre miné-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 180.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 177.

ral qu'il a appelé *strogonowite*, en l'honneur d'un comte Strogonow. Il se rencontre parmi les cailloux que roule la rivière Sludenka. Ce minéral présente des masses cristallines vert-pâle, à cassure lamelleuse, et dont les deux plans de clivages sont perpendiculaires entre eux. Quand on le casse, il produit des morceaux prismatiques quadrangulaires un peu contournés. Les faces de clivage ont un éclat gras et vitreux. La cassure transversale est inégale et chatoyante. Il est diaphane, et à quelques endroits presque transparent. Il a la même dureté que l'apatite, et sa pesanteur spécifique est 2,79.

Au chalumeau il produit des traces d'eau. Dans la pince il devient blanc, puis il fond, se boursoufle, et laisse une masse blanche. Avec la soude il donne une perle opaque et bulleuse ; il se dissout facilement dans le borax avec effervescence ; l'acide chlorhydrique le décompose avec effervescence, et laisse un résidu pulvérulent d'acide silicique.

Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Acide silicique. . .	40,58	3	39,72
Alumine.	28,57	2	29,46
Chaux.	20,20	3	24,49
Soude.	3,50		
Acide carbonique. .	6,40	1	6,38
Oxyde ferreux. . . / Oxyde manganeux. .	0,89		
	100,14		

$= Ca\ddot{C} + \left.\begin{matrix}\dot{C}a^2\\ \dot{N}a^2\end{matrix}\right\} \dddot{Si} + 2\dddot{Al}\,\dddot{Si}$. On serait tenté de croire qu'il est de la parantine dans laquelle 1 at. de chaux est combiné avec de l'acide carbonique.

GROPPITE. — M. *L. Svanberg* (1) a décrit un nouveau minéral de la carrière de calcaire de Gropptorp dans la commune de Wingoker, en Suède, auquel il a donné le nom de la localité.

Il constitue une masse cristalline rose tirant sur le brun rouge, qui présente un clivage distinct, selon lequel on peut le cliver, et deux autres moins distincts. La cassure transversale est esquilleuse ; il est cassant, donne une raie claire ; il est plus dur que le gypse et moins dur que le spath calcaire, = 3, 5 ; pes. sp. 2,73. En paillettes minces, il est demi-transparent. Il forme dans le calcaire des noyaux qui sont recouverts de petites écailles de mica.

Au chalumeau il donne de l'eau ; dans la pince il devient blanc, puis il

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Förh., III, 14.

fond légèrement sur les bords minces, mais ne se réduit pas en perle. Le borax le dissout facilement avec effervescence. Dans le sel de phosphore il se dissout lentement et laisse un squelette siliceux. Avec un peu de soude il se réduit en perle, et il produit une scorie avec une quantité de soude plus considérable.

Ce minéral a été analysé par la calcination avec le carbonate sodique, et a donné les résultats suivants :

		Rapport de l'oxygène.		
Acide silicique.	45,008		23,411	4
Alumine.	22,548	10,540	11,457	2
Oxyde ferrique.	3,063	0,919		
Chaux.	4,548	1,293	6,922	1
Magnésie.	12,283	4,758		
Potasse.	5,227	0,886		
Soude.	0,215	0,055		
Eau.	7,110		6,31	1
Résidu non décomposé.	0,131			
	100,213			

On peut exprimer la composition de ce minéral par la formule $rS^2 + 2AS + Aq$. Ce genre de composition se retrouve dans la gigantolite, avec la différence que *r* y est principalement de l'oxyde ferreux, tandis qu'ici *r* est principalement de la magnésie.

Aspasiolite. M. *Scheerer* (1) a découvert à Krageroe, en Norvége, un nouveau minéral qu'il a appelé *aspasiolite*. Il est accompagné de dichroïte, de quartz, de feldspath, et de mica.

Il n'a trouvé qu'un petit nombre de cristaux d'aspasiolite bien déterminés, et ceux-là avaient la même forme que le dichroïte. Il est vert et présente souvent des nuances claires, qui quelquefois passent au brun. La pesanteur spécifique du minéral sec et privé d'air est 2,764. Il est un peu plus dur que le spath calcaire; il donne de l'eau quand on le chauffe, et produit au chalumeau avec les flux des réactions qui accusent principalement la présence du fer et de l'acide silicique.

Le dichroïte qui accompagne l'aspasiolite est d'un bleu pâle tirant sur le violet, quelquefois il est tout-à-fait incolore et ressemble au quartz gras. Il a la même forme cristalline que le dichroïte ordinaire. M. *Scheerer* a analysé ces deux minéraux et les a trouvés composés de :

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Forhandl., III, 27.

	Aspasiolite.	Dichroïte.
Acide silicique.	50,90	50,44
Alumine.	32,38	32,95
Magnésie.	8,01	12,76
Chaux.	trace.	1,12
Oxyde ferreux.	2,34	0,96
Eau.	6,73	1,02
Trace de manganèse. .		

La composition du dichroïte se rapproche assez de la formule $Mg^2\dddot{Si} + 2\overline{Al}\dddot{Si}$, ou bien $M^2S^3 + 6AS$; mais l'analyse de l'aspasiolite ne correspond à aucune formule.

Avec une faible différence à l'égard des proportions des autres éléments, l'aspasiolite ne renferme que les 2/3 de la magnésie du dichroïte, mais en revanche elle contient près de 7 fois plus d'eau que lui.

Il est clair que c'est dans cette différence que doit se trouver la cause de l'isomorphie de ces deux minéraux. Et c'est en réfléchissant sur cette circonstance que M. *Scheerer* est arrivé à découvrir une nouvelle cause d'isomorphie dans les combinaisons chimiques (voy. p. 29), savoir qu'un atome de magnésie peut être remplacé par 3 at. d'eau sans qu'il y ait changement de forme. Je citerai ici une des nombreuses preuves à l'aide desquelles M. *Scheerer* a appuyé son assertion.

La serpentine cristallisée qui se trouve à Snarum, en Norvège, a la même forme cristalline que le péridot. M. *Scheerer* a montré d'une manière satisfaisante que cette cristallisation n'est pas une pseudomorphose; mais le péridot est $Mg^3\dddot{Si}$ anhydre, tandis que la serpentine est un minéral hydraté et renferme plus d'acide silicique, relativement à la magnésie, que le péridot. Le Dictionnaire de minéralogie de M. *Rammelsberg* ne mentionne aucune analyse de serpentine qui ait conduit à une formule chimique, ou bien à une composition déterminée et uniforme pour les serpentines de localités différentes. M. *Scheerer* a refait les calculs de treize analyses de serpentines, et il a trouvé que si l'on ajoute à l'oxygène de la magnésie, le tiers de l'oxygène de l'eau contenue dans la serpentine, on obtient en somme une quantité d'oxygène égale à celle de l'acide silicique, exactement comme cela a lieu dans le péridot. La serpentine est un mélange de 2 sels magnésiques basiques et isomorphes, savoir $Mg^3\dddot{Si}$ et $Mg^2\dddot{Si} + 3\dot{\overline{H}}$, qui ne présente jamais une composition constante, parce que ces corps isomorphes se mélangent dans toutes les proportions possibles, comme le font en général les sels isomorphes.

Appliquons maintenant le même raisonnement à l'aspasiolite et au dichroïte. Il est évident que si le dichroïte est $Mg^2\dddot{Si} + 2\overline{Al}\dddot{Si}$, l'aspa-

siolite est un mélange cristallisé de deux silicates doubles isomorphes $\dot{Mg}^2\dddot{Si} + 2\,\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}$ et $\dot{Mg}\,\dddot{Si}\,\overline{H}^3 + 2\,\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}$, qui ne doivent pas nécessairement présenter des proportions déterminées. D'après l'eau que renferme le dichroïte de Krageroe, on voit qu'il renferme une petite quantité de $\dot{Mg}\,\dddot{Si} + 3\,\overline{H}$ au lieu de $\dot{Mg}^2\,\dddot{Si}$, et il est facile de calculer pour tous les deux, au moyen de l'eau qu'ils contiennent, combien chacun d'eux renferme de cette combinaison.

Je dois ajouter que ces considérations entraînent un changement notable dans l'opinion qu'on avait jusqu'ici des silicates magnésiques hydratés, dans plusieurs desquels on avait admis un silicate magnésique combiné avec de l'hydrate magnésique, contenant plus d'eau que l'hydrate magnésique n'en renferme à l'état isolé.

Damourite. — M. *Delesse* (1) a décrit un nouveau minéral qu'il a appelé *damourite*, en l'honneur du minéralogiste M. *Damour*. On le trouve à Pontivy, où il remplit les intervalles entre les disthènes qui l'accompagnent, et dont les cristaux ont souvent une longueur de 1 décimètre sur 1 centimètre de largeur. Lorsqu'ils sont entassés, la damourite remplit les interstices, et présente une masse blanche nacrée qui souvent pénètre dans les clivages entr'ouverts du disthène, et y adhère tellement, qu'on serait disposé à croire que les écailles de damourite pénètrent dans le disthène. Quelquefois elles s'arrêtent immédiatement à la surface du disthène ; d'autres fois elles en sont séparées par une couche d'ocre. La damourite, en fragments un peu plus gros, est jaunâtre et diaphane ; elle est formée d'écailles enchevêtrées, groupées en rosaces : chaque écaille isolée est parfaitement transparente, mais ne présente aucune forme régulière. On peut facilement les séparer, mais elles résistent à la pulvérisation dans le mortier, parce que le pilon glisse sur les écailles, qui sont douces, mais pas grasses au toucher. Elle est moins dure que le spath-fluor, mais elle raie le talc. La pesanteur spécifique des écailles les plus pures est 2,792. Après avoir été séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle produit de l'eau quand on la chauffe dans le tube : une chaleur plus intense la rend opaque, blanche et boursouflée. Elle fond difficilement, répand une grande lumière, et se réduit en un émail blanc. Avec un sel cobaltique, elle prend une couleur bleue sous l'influence d'une chaleur très intense. Elle se dissout aisément dans le borax, et lui communique la couleur du fer, mais faible. Avec le sel de phosphore, elle donne une perle cristalline incolore sans trace de squelette siliceux. Avec la soude, elle produit une perle contenant des parties non dissoutes et qui ne se dissolvent pas dans une plus grande quantité de soude. Elle ne colore pas la soude en vert sur la lame de platine. L'acide chlorhydrique

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 248.

et l'eau régale ne la dissolvent pas, mais l'acide sulfurique concentré la décompose avant la calcination, et laisse un résidu d'acide silicique qui conserve la forme des écailles. L'acide ne l'attaque pas après la calcination.

Elle est composée de :

		Rapport de l'oxygène	
Acide silicique .	45,22	23,49	12
Alumine. . . .	37,83	17,68	9
Oxyde ferrique .	trace.		
Potasse	11,20	1,90	1
Eau	3,25	4,66	2

$= \dot{K}\,\dddot{Si} + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 2\,\dot{H}$, ou bien $K S^3 + 3 A S + 2 Aq$.

Ce minéral a quelque analogie avec la nacrite ; mais celle-ci contient de la chaux au lieu de potasse. L'alumine et l'acide silicique s'y trouvent à peu près dans les mêmes proportions.

GLAUCOPHANE. — M. *Hausmann* a décrit un minéral de l'île de Syra qui y est accompagné de grenats rouge-hyacinthe, de schorl vert, d'amphibole vert foncé, de chlorite et de mica ; il se distingue par sa couleur bleue claire qui l'a fait appeler *glaucophane*. Il a une texture cristalline lamelleuse, mais on n'a pas pu en déterminer la forme, qui paraît être un prisme oblique à six pans, irrégulier, mince, long et strié suivant la longueur. Il est diaphane, et à quelques endroits transparent. Il est cassant, et donne une poudre gris-bleu qui est faiblement attirée par l'aimant : pes. sp. 1,08, dureté 5,5. Au chalumeau, il devient rapidement jaune-brun, fond facilement, et donne une perle vert-olive sale. Avec les flux, il donne les réactions du fer. M. *Schnedermann* l'a analysé, et l'a trouvé composé de :

Acide silicique	56,49
Alumine	12,23
Oxyde ferreux.	10,91
Oxyde manganeux	0,50
Magnésie	7,97
Chaux.	2,25
Soude (trace de potasse)	9,28
	99,63

$= \dot{R}^3\,\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2$. $\dot{R}$ représente toutes les bases à 1 atome d'oxygène.

PARISITE. — M. *Lavinius Medici Spada* a décrit, comme nouveau, un minéral qui se trouve dans les carrières d'émeraudes de la vallée de Musso, dans la Nouvelle-Grenade, Amérique Méridionale, et lui a donné le nom de *parisite*, d'après M. J.-J. Paris qui est actuellement le pro-

priétaire de ces carrières. Il a été décrit et analysé depuis lors par M. *Bunsen* (1). Ce minéral présente des dodécaèdres bipyramidaux très allongés, dont l'angle des arêtes latérales est de 120° 34′, et celui des arêtes de la base de 164° 58′ ; le rapport des axes est de 1 : 0,1542. Il est d'une couleur jaune-brunâtre, analogue à celle de certains zincs sulfurés, et donne une raie jaune blanchâtre : pes. sp. 4,35. Sa dureté est comprise entre celle du spath fluor et celle de l'apatite. Il offre un clivage très distinct parallèlement à la face horizontale ; les clivages qui sont parallèles aux faces de la pyramide sont bien moins prononcés. La cassure est conchoïde et a un éclat vitreux ; la face du clivage distinct est très miroitante et presque nacrée. Les faces des pyramides sont striées transversalement, et sont faiblement miroitantes.

La parisite se dissout lentement et avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. Au chalumeau elle donne de l'eau, devient brun-cannelle et cassante ; mais elle est infusible. Avec le borax, elle produit une perle transparente, qui est jaune quand elle est chaude, et qui devient incolore par le refroidissement.

M. *Bunsen* a analysé ce minéral par des procédés très ingénieux, et a calculé les résultats d'une manière particulière, qu'il a expliqués dans son Mémoire, mais que je dois passer sous silence faute de place. Voici les résultats de cette analyse.

Acide carbonique. . .	23,51		23,64	
Oxyde céreux	52,36	79,04	52,89	79,68
Chaux.	3,17		3,15	
Oxyde céreux	7,08	9,46	7,37	9,79
Eau	2,38		2,42	
Fluorure potassique		11,51		10,53
		100,01		100,00

$= \dot{C}e\,\dot{H}^2 + 2\,\dot{C}a\,F + 8\,\frac{\dot{C}e}{\dot{C}a}\,\ddot{C}$. L'oxyde céreux représenté ici par $\dot{C}e$, renferme en outre des quantités indéterminées d'oxyde lanthanique et d'oxyde didymique.

PLOMB ANTIMONIATÉ. — M. *Hermann* (2) a trouvé dans la collection de M. Struguwchtschikoff un échantillon de plomb antimoniaté pesant 2 livres, mais dont malheureusement la localité n'était pas indiquée. Il présentait une masse jaune de soufre compacte, à cassure plate et d'un éclat gras. D'autres portions étaient terreuses et d'une couleur tantôt grise, tantôt

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 147.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 179.

noirâtre, verte, ou marbrée. La partie compacte avait la dureté du spath fluor, la pesanteur spécifique en était 4,60 à 4,76. Quand on le chauffait dans le tube, il dégageait de l'eau, devenait d'un jaune plus foncé, et sur le charbon il se réduisait en antimoniure plombique sans répandre l'odeur de l'arsenic. Le minéral a été décomposé par la calcination avec du foie de soude mélangé avec de la soude. La masse fondue a été reprise par l'eau qui a dissous du sulfantimoniate sodique, et a laissé un résidu de sulfure plombique contenant encore de l'antimoine. Le sulfure plombique a été converti par l'acide nitrique en sulfate plombique, qui a été dissous dans la soude caustique, d'où l'on a précipité le sulfure plombique par l'hydrogène sulfuré. La dissolution qui contenait du sulfantimoniate sodique a été réunie à la première, et l'antimoine précipité par l'acide chlorhydrique à l'état de sulfure antimonique, qui a été pesé après en avoir chassé par la chaleur l'excès de soufre. Enfin on a déterminé le soufre en l'oxydant par la voie humide, et précipitant l'acide sulfurique par le chlorure barytique. L'on n'a pas indiqué d'autres chiffres que les résultats définitifs, qui sont :

Oxyde plombique.	61,83
Acide antimonique.	31,71
Eau.	6,46

$= \dot{P}b^3 \, \ddot{\overline{S}}b + 4 \, \dot{\overline{H}}$.

STRUVITE. — M. *Ulex* (1) a décrit un minéral de formation récente, qu'il a appelé *struvite* en l'honneur de M. Struve, ministre de Russie à Hambourg, qui déploie un grand zèle pour la minéralogie. Il a été trouvé en creusant les fondations de l'église Saint-Nicolas, qu'on reconstruisait, dans une couche épaisse de plusieurs pieds de débris animaux décomposés, et convertis en terreau noir très menu. Le minéral y était dispersé en cristaux isolés, très bien déterminés, d'un demi-pouce de longueur et d'un quart de pouce d'épaisseur. Ces cristaux ressemblent à ceux du salpêtre, et se terminent aux deux bouts par un pointement. Ils sont transparents, jaunâtres ou verdâtres, et sont formés de phosphate magnésique ammoniacal $\dot{M}g^2 \, \dddot{\overline{P}} + \overline{N} H^3 + 13 \, \dot{\overline{H}}$. Ils ont évidemment été engendrés par le phosphate magnésique qui, ayant rencontré de l'ammoniaque provenant d'infiltrations de liquides animaux, s'est à la longue cristallisé dans cette ammoniaque.

CRYPTOLITE. — M. *Wœhler* (2) a trouvé dans l'apatite compacte d'Arendal un nouveau minéral auquel il a donné le nom de *cryptolite*, de

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 32.
(2) Gœtt. gel. Anzeigen 1846, p. 19.

apatite, caché, il se trouve principalement dans l'apatite rosé, d'où on le retire en cristaux entiers, en dissolvant l'apatite dans l'acide nitrique, qui ne dissout pas de petits cristaux de différents minéraux. Parmi ces cristaux sont ceux du cryptolite, qui ont une ligne de longueur, et sont accolés parallèlement les uns aux autres, de la mine de fer magnétique, de l'amphibole, et un minéral rouge hyacinthe. On sépare les cristaux de cryptolite en les triant avec une pince. Vus au microscope, ils présentent des prismes hexagones transparents et jaune de vin : pes. sp. 4,6.

L'acide sulfurique concentré les décompose, et se réduit en une masse terreuse sèche. D'après l'analyse, ils renferment :

Oxyde cérique.	73,70
Oxyde ferreux.	1,51
Acide phosphorique.	27,37
	102,58

L'excès qu'a donné l'analyse est dû à l'oxygène de l'oxyde cérique, qui se trouve dans le minéral à l'état d'oxyde céreux. Les résultats de l'analyse correspondent assez exactement à la formule $\dot{C}e^3 \ddot{\ddot{P}}$, pour qu'on puisse admettre que ce minéral soit formé presque en entier de phosphate céreux.

Le minéral rouge hyacinthe renferme aussi du cérium, mais on n'en avait pas une quantité suffisante pour pouvoir l'analyser.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS. — CRISTAL HÉMITROPE D'ARGENT. — M. *G. Rose* (1) a décrit et dessiné un cristal hémitrope d'argent assez remarquable, et est entré à cette occasion dans quelques considérations sur les cristaux hémitropes du système régulier.

DIAMANT, NOUVELLE LOCALITÉ. — M. *Glocker* (2) a communiqué des renseignements sur une nouvelle localité où l'on a trouvé des diamants, savoir : à Cachoeira, dans la province de Bahia, dans le Brésil. On les trouve dans des creux que forme le fleuve du même nom.

ÉTOILES DANS LES DIAMANTS. — M. *Descloizeaux* (3) a décrit et dessiné un phénomène particulier de réfraction de la lumière dans deux diamants qui, dans une certaine direction, présentaient l'un une étoile hexagone, et l'autre une figure foncée qu'il a comparée à une feuille de trèfle.

(1) Pogg. Ann., LXIV, 533.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 512.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., [illegible], 391.

M. *Riess* (1) a observé que les diamants qui, par l'exposition à la lumière solaire, ont acquis la propriété de luire dans l'obscurité, perdent cette propriété immédiatement quand on les place dans les rayons rouges.

CADMIUM SULFURÉ. — M. *Descloizeaux* (2) a décrit et dessiné la forme cristalline du sulfure cadmique natif, la greenockite. Selon lui, la forme fondamentale est un prisme hexagone régulier, qui a un clivage distinct parallèlement aux bases, et des clivages moins distincts parallèlement aux faces latérales. La forme ordinaire est un prisme hexagone terminé par des facettes de deux ou trois pyramides hexagones tronquées, et dont la pointe est remplacée par une face.

KYROSITE. — Le minéral de la mine de Briccius, qui a été appelé kyrosite par M. *Breithaupt*, a été analysé par M. *Scheidhauer* (3), qui l'a trouvé composé de :

Soufre	53,05
Fer	45,68
Cuivre	1,41
Arsenic	0,93

La couleur blanchâtre de ce minéral est la cause qui lui a fait donner un nom particulier (M. *Breithaupt*, d'après les calculs de cette analyse, le représente par la formule 129 $\overset{\prime\prime}{Fe}$ + 4 $\acute{Cu}$ + Fe As.) Cette formule n'offre pas une grande probabilité. Il aurait été plus exact de l'envisager comme une pyrite de fer, contenant comme mélange étranger une combinaison de fer et de cuivre sulfurés et de misspickel, qui est la cause de la couleur.

CUBAN. — M. *Scheidhauer* (4) a en outre analysé le minéral que M. *Breithaupt* a appelé cuban (Rapport 1844, p. 151, et 1845, p. 189). Il a trouvé que le cuban est une pyrite de cuivre, contenant 34,78 de soufre, 42,51 de fer, 22,96 de cuivre et une trace de plomb = 2 $\acute{Fe}$ + $\acute{Cu}$, et qui par conséquent diffère de la pyrite ordinaire en ce que le cuivre s'y trouve à l'état de sulfure supérieur. M. *Breithaupt* suppose qu'il est une combinaison de 6 $\acute{Fe}$ + $\acute{Cu}^2$ $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, ce qui n'est point invraisemblable.

CUIVRE SULFURÉ. — M. *Scheerer* (5) a examiné deux cuivres sulfurés

(1) Pogg. Ann., LXIV, 334.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 326.
(3) Pogg. Ann., LXIV, 282.
(4) Pogg. Ann., LXIV, 280.
(5) OEfversigt af K. Vet. Akad. Forhandl., II, 84.

de Norvége qui possédaient la composition normale, mais qui n'avaient pas la même pesanteur spécifique. L'un d'eux était de Sœterdalen, il était amorphe, et avait la pesanteur spécifique ordinaire, 5,795. L'autre était de Tellemarken, présentait un clivage distinct dans une direction, et sa pesanteur spécifique était 5,521. Ce clivage et la pesanteur spécifique ne s'accordent pas avec les formes ordinaires du cuivre sulfuré, qui appartiennent au système rhomboïdrique pour les cristaux natifs, et au système cubique pour les cristaux qui résultent de la fusion. M. *Scheerer* croit en conséquence que le cuivre sulfuré est probablement trimorphe.

BISMUTH SULFURÉ. — M. *Scheerer* (1) a trouvé du bismuth sulfuré à Gjelleboeck, en Norvége, près d'une carrière de marbre très connue dans le pays. Il est accompagné de pyrite de fer, de pyrite de cuivre et de galène, et contient un peu de fer, de cuivre et de plomb.

ZUNDERERZ. — M. *Hausmann* (2) a montré que le zundererz ou la mine d'antimoine flexible, analogue à l'amadou, n'est pas une combinaison déterminée d'antimoine, mais une conglomération de petits cristaux de plusieurs combinaisons différentes. C'est de cette manière que s'est présenté entre autres le zundererz foncé de la mine Catharina Neufang, à Andreasberg, que M. *Borntraeger* a analysé, il y a plusieurs années, sous la direction de M. *Woehler*. Il était composé de :

Soufre	19,57
Arsenic	12,60
Antimoine	16,88
Argent	2,56
Plomb	43,06
Fer	4,52
	99,19

Ces éléments y sont probablement contenus sous la forme de

Federerz (antimoine sulfuré capillaire)	$\dot{P}b^2 \left\{ \begin{matrix} \dddot{S}b \\ \dddot{A}s \end{matrix} \right.$	82,04
Argent rouge	$\dot{A}g^3\ \dddot{S}b$	4,34
Mispickel	$\dot{F}e\ \dot{A}s$	13,46

GÉOCRONITE. — M. *Kerndt* (3) a décrit et analysé la géocronite des

(1) Pogg. Ann., LXV, 299.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 49.
(3) Pogg. Ann., LXV, 302.

bord un moule de calcédoine sur le spathfluor, avant que les éléments du spathfluor aient été entraînés. La place vide, laissée par le spathfluor, s'est ensuite garnie de quartz, qui forme des octaèdres. Ces octaèdres ne sont cependant pas entièrement remplis de quartz; ils renferment au centre une liqueur, qui dans un cristal était de l'eau pure avec une trace de sel ordinaire; dans un autre, la proportion de sel ordinaire était plus forte, et dans un troisième, la liqueur était une dissolution de sulfate ferreux dans 10 parties d'eau environ. Dans quelques cristaux la cavité intérieure contenait, outre le liquide, des fragments corrodés de cristaux de spathfluor et de petits octaèdres de spathfluor.

RUTILE. — M. *Kersten* (1) a trouvé dans un bloc de pierre, dans les fossés de la ville de Freiberg, du rutile, qui présente deux variétés peu communes. L'une d'elles est noir-brunâtre, à cassure conchoïde brillante, et produit une poudre grise ou gris-noir. L'autre est rouge de sang, feuilletée, translucide en lames minces; elle a l'éclat du diamant, et donne une raie jaune. Quand on approche l'aimant de la poudre de la variété noire, il attire des parties noires. Elle devient rouge de sang et diaphane, lorsqu'on la chauffe légèrement à l'abri de l'air ou au contact de l'air. A l'analyse elle a fourni 96,75 d'acide titanique et 2,40 d'oxyde ferrique, y compris les parties attirables à l'aimant. La variété rouge devient aussi plus claire et plus transparente sous l'influence de la chaleur, et présente l'aspect d'argent rouge un peu clair.

M. *Descloizeaux* (2) a décrit et dessiné une cristallisation hémitrophe du rutile.

OCRE D'URANE. — M. *Scheerer* (3) a trouvé de l'ocre d'urane, ou urane oxydé hydraté, d'un jaune vif, dans le granite d'une ancienne mine de cuivre à Stroemshoejen, en Norvége, où elle paraît être un produit de la décomposition d'un minéral analogue à l'urano-tantale.

BRAUNITE. — Il a signalé, en outre, que la braunite (oxyde manganique anhydre $\overset{\cdots}{Mn}$) se trouve en quantité considérable à Bottnedalen, dans la Tellemarken supérieure. Elle présente une texture cristalline grenue, et renferme :

Oxyde manganique.	86,40
Oxyde ferrique	1,57
Acide silicique	6,22
Eau.	1,98
Résidu insoluble.	3,62
	99,79

(1) Jahrb. für den Sæchsischen Bergmann 1846, p. 41.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 436.
(3) Pogg. Ann., LXV, 299.

Fer hydraté. — M. *Yorke* (1) a analysé du fer hydraté cristallisé, de la mine de Restoomel, près de Lostwithiel, en Angleterre. Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits, terminés par quatre faces, et dont les arêtes sont remplacées par une ou plusieurs faces étroites. La détermination des angles s'accorde avec les données antérieures de MM. *Phillips* et *Lévy*. Pes. sp. 4,37. L'analyse a fourni :

Oxyde ferrique.	89,95
Eau	10,07
Acide silicique.	0,28
Oxyde manganique.	0,16

$= \dddot{\text{Fe}}\,\dot{\text{H}}$.

L'analyse d'autres fers hydratés dont la pesanteur spécifique était 3,71, celle de la poudre 3,98, l'a conduit à la formule $2\dddot{\text{Fe}} + 3\dot{\text{H}}$; de sorte qu'on peut très bien les distinguer les unes des autres par la pesanteur spécifique. Dans d'autres échantillons, entre autres dans l'hématite brune de Wunsiedel, il a trouvé un mélange des deux hydrates, qui, sur 83,8 d'oxyde ferrique, contenait 12,42 d'eau.

Orthoclase, albite, oligoclase et labrador. — Outre le mica et le quartz, les granits scandinaves contiennent quatre espèces différentes de feldspaths, qui présentent une différence de composition chimique bien marquée à l'égard de la saturation des bases par l'acide silicique. Il est important pour l'étude géologique des granits et des gneiss de pouvoir les distinguer facilement. M. *Erdmann* (2) a fait dans ce but une recherche qui a conduit à des résultats dont l'application est très aisée.

Orthoclase (feldspath à base de potasse). La pesanteur spécifique en est 2,55; elle n'est jamais plus faible que 2,50, et ne s'élève jamais audessus de 2,60. L'orthoclase fond plus ou moins difficilement au chalumeau, et produit une perle bulleuse ou tuberculeuse.

Albite (feldspath à base de soude, péricline). La pesanteur spécifique en est 2,59 à 2,65; il fond un peu plus facilement que l'orthoclase, et donne une perle bulleuse demi-transparente.

Oligoclase (natronspodumen). La pesanteur spécifique en est 2,616 à 2,69, et elle s'élève exceptionnellement à 2,7 lorsque l'alcali est en grande partie remplacé par de la chaux. L'une des faces de clivage présente des stries très fines; il fond facilement et donne une perle exempte de bulles, qui est tantôt transparente, tantôt opaline, tantôt blanche comme l'émail. Ces différences paraissent être dues à la proportion croissante de chaux.

(1) Phil. Mag., XXVII, 264.
(2) OEfversigt af. K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 70.

Aucun de ces trois feldspaths n'est sensiblement décomposé par l'acide chlorhydrique.

Le *labrador* offre quelquefois, ainsi que le précédent, une surface striée ; la pesanteur spécifique en est 2,67 à 2,73 ; il fond beaucoup plus facilement que l'oligoclase, et produit une perle transparente ou opaline ; mais la propriété qui le distingue le plus nettement de l'oligoclase est d'être soluble, à l'état pulvérisé, dans l'acide chlorhydrique.

HERSCHELITE. — M. *Damour* (1) a analysé l'herschelite d'Aci-Reale, en Sicile. Ce minéral est un zéolite à cassure vitreuse, sans clivage, pes. sp. 2,06, qui fond aisément et produit une perle d'un blanc d'émail ; les acides le décomposent. Il est composé de :

Acide silicique. . .	47,39	47,46	oxygène =	24,65	8
Alumine. . . .	20,90	20,18		9,42	3
Soude.	8,33	9,35	2,39		
Potasse.	4,39	4,17	0,70	3,16	1
Chaux.	0,38	0,25	0,07		
Eau.	17,84	17,65		15,68	5
	99,23	99,06			

$= \dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^2 + 15\dot{\bar{H}}$. Cette formule est la même que celle de la chabasie ; mais, dans cette dernière, $\dot{R}$ ne représente que de la chaux, tandis que, dans l'herschelite, $\dot{R}$ est un mélange de potasse et de soude avec une trace de chaux.

BERGMANNITE ET RADIOLITE. — M. *Scheerer* (2) a analysé la bergmannite ou spreustein du siénite zirconifère de Brevig et des environs de Laurvig, et a trouvé qu'elle possède la composition normale de la mésotype. M. *Scheerer* a aussi analysé la radiolite et a confirmé les anciennes données d'après lesquelles on l'envisageait comme une mésotype dans laquelle une petite partie de la soude est remplacée par de la potasse.

TOURMALINE. M. *Hermann* (3) a examiné un grand nombre de tourmalines. On sait que les minéraux auxquels on a donné ce nom, à la suite d'analyses qui en ont été faites, ont conduit, pour les tourmalines de différentes localités, à des résultats tout aussi variables, par exemple, que le mica, et qu'on n'a pu trouver aucune formule vraisemblable pour représenter leur composition. Une des difficultés qui se présentent est l'acide borique qu'elles contiennent, car nous ne connaissons pas de méthode exacte pour le déterminer. M. *Hermann* prétend avoir surmonté cette difficulté,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 97.
(2) Pogg. Ann., LXV, 277.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXV, 239.

bien qu'il n'ait pas indiqué la méthode qu'il a suivie pour doser l'acide borique ; mais il en signale une quantité beaucoup plus considérable què celle que les chimistes y supposaient jusqu'à ce jour. Il a trouvé en outre de l'acide carbonique dans les tourmalines fusibles. Les acides et la chaleur la plus intense que peut fournir une lampe à esprit de vin ne l'en chasse pas, lors même que la tourmaline ne renferme pas de base plus puissante que la magnésie, qui l'abandonne ordinairement si facilement. Il faut employer, selon ce chimiste, la plus forte chaleur d'un fourneau à vent pour chasser l'acide carbonique des tourmalines. En attendant, il n'a point indiqué comment il avait recueilli cet acide carbonique, ni comment il s'était assuré que la perte qu'éprouve le minéral à cette température est de l'acide carbonique. Pour déterminer la quantité de l'acide carbonique, il fond la poudre de tourmaline avec du verre de borax pulvérisé, et calcule l'acide carbonique d'après la perte.

M. *Hermann* suppose, ainsi que nous l'avons vu p. 79, que l'acide borique ne contient que deux atomes d'oxygène, comme l'acide carbonique; comme conséquence de cela il admet que ces deux acides sont isomorphes, et peuvent se remplacer en proportions variables. Il en résulte dans son opinion que les tourmalines sont composées d'un silicate aluminique $\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2$, dans lequel l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de l'alumine :: 4 : 3, et qui est combiné en proportions variables, tantôt avec $\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{Bo}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right.$, tantôt avec $\dot{R}^3\left\{\begin{matrix}\ddot{Bo}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right.$. Les radicaux de $\dot{R}$ sont principalement le magnésium et le fer; mais plusieurs espèces de tourmalines contiennent en outre du sodium, du lithium et du manganèse, et même dans l'appyrite ces trois derniers remplacent entièrement le magnésium et le fer.

D'après ce que je viens de dire sur la valeur analytique et sur la tendance théorique de ce travail, on comprendra aisément pourquoi je passe les résultats numériques sous silence.

M. *Guibourt* (1), en se fondant sur les analyses d'autres chimistes, a essayé de calculer la composition rationnelle des tourmalines, et les a classées en trois groupes différents, suivant l'arrangement des éléments; mais j'estime qu'il est superflu de reproduire ici ses résultats.

OKÉNITE. — M. *Breithaupt* (2) a eu l'occasion d'examiner des aiguilles cristallines d'okénite, qui étaient assez bien déterminées pour pouvoir donner une idée de la forme cristalline de ce minéral. Ces aiguilles sont des prismes hexagones dérivés du système rhomboïdal.

(1) Revue scientif. et industr., XIX, 430.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 170.

PHILLIPSITE ET GISMONDINE. — M. *Marignac* (1) a analysé deux zéolites du Vésuve : la phillipsite et la gismondine. Le premier forme des mamelons d'où partent des prismes quadrangulaires déliés et terminés par quatre faces. Ces prismes sont rectangulaires, transparents, quand ils sont très minces, et laiteux lorsqu'ils sont plus grands et isolés. Au chalumeau ils deviennent blancs, se divisent par feuillets sans se boursoufler, et fondent ensuite en produisant une perle transparente. Pes. sp. 2,213. Les acides les décomposent facilement. Ce zéolite est composé de :

Acide silicique. . . .	43,64	oxygène	22,67	12
Alumine.	24,39		11,39	6
Chaux.	6,92		1,98	1
Potasse	10,35		1,75	1
Eau	15,05		13,38	7

$$=(\dot{\text{K}}\,\dddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}) + (\dot{\text{Ca}}\,\dddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}) + 7\dot{\text{H}}, \text{ ou bien } {}^{C}_{K}S^3 + 2AS + 7Aq.$$

Cette formule a de l'analogie avec celle de la couzeranite, qui cependant est anhydre. Il est évident que le minéral que M. v. *Kobell* a analysé sous le nom de gismondine (Rapport 1840, p. 134) était de la phillipsite souillée par un peu de gismondine, qui a occasionné la formule compliquée à laquelle l'analyse a conduit.

La gismondine accompagne la phillipsite, et cristallise en octaèdres à base carrée, ou à peu de chose près carrée ; quelquefois les cristaux sont isolés, ou bien ils sont enchevêtrés, ou bien encore ils forment des mamelons, et dans ce cas il est aisé de les confondre avec la phillipsite ; toutefois ces mamelons n'ont pas une cassure rayonnée comme cette dernière. Pes. sp., 2,265. A 100°, la gismondine perd à peu près le tiers de l'eau qu'elle contient, et devient opaque, tandis que la phillipsite ne perd pas d'eau à cette température. On peut facilement les distinguer par cette propriété. Elle se décompose facilement dans les acides, et renferme :

Acide silicique.	35,88	oxygène	=	18,64	9
Alumine.	27,23			12,71	6
Chaux.	13,12	3,75	}	4,23	2
Potasse	2,85	0,48			
Eau	21,10			18,76	9

$$\left.\begin{matrix}\dot{\text{Ca}}^2\\ \dot{\text{K}}^2\end{matrix}\right\}\dddot{\text{Si}} + 2\dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}} + 9\dot{\text{H}} \text{ ou bien } \left.\begin{matrix}C^2\\ K^2\end{matrix}\right\} S^3 + 2A\,S + 9\,Aq.$$

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 41.

Elle contient par conséquent le même silicate calcique que la préhnite ; mais il est combiné avec deux fois plus de *AS* et avec neuf fois plus d'eau.

HÉDENBERGITE. — M. *Wolff* (1) a analysé l'hédenbergite d'Arendal. Elle est d'un noir brun, la cassure est conchoïde et a un éclat gras; pes. sp., 3,467. Elle se trouve dans un calcaire feuilleté très pur. D'après l'analyse, elle renferme :

Acide silicique. . . .	47,78	oxygène	24,82	4
Chaux.	22,95		6,45	1
Oxyde ferreux	27,01		6,14	1
	97,74			

$= \dot{C}a^3 \dddot{S}i^2 + \dot{F}e^3 \dddot{S}i^2$ ou $CS^2 + fS^2$. Il est rare de rencontrer ce minéral sans qu'il contienne un peu de magnésie.

BABINGTONITE. — M. *R.-D. Thomson* (2) a analysé la babingtonite d'Arendal, qui est un minéral très rare et cristallisant dans la forme du pyroxène. Elle se trouve sur de l'albite et est accompagnée d'amphibole vert-foncé. La couleur en est noire, l'éclat vitreux, la dureté 5,25, et la pesanteur spécifique 3,335. Au chalumeau, elle se comporte comme le pyroxène ; mais avec la soude sur la feuille de platine elle donne une réaction de manganèse très forte. Elle est composée de :

Acide silicique.	47,46	oxygène =	24,64
Alumine.	6,48		3,03
Oxyde ferreux.	16,81		3,73
Oxyde manganeux. . .	10,16		2,29
Chaux.	14,74		4,19
Magnésie.	2,21		0,86
Perte à la calcination. . .	1,24		
	99,10		

Les rapports de l'oxygène ne conduisent pas à une formule rationnelle. La formule calculée par M. *Thomson* ne mérite pas d'être citée.

Je renvoie, pour la formule de ce minéral, à l'analyse de M. *Arppe*, qui a été conduit à $CS^3 + FS^2$ (Rapport 1842, p. 118).

JADE ORIENTAL.—M. *Damour* (3) a analysé le jade oriental incolore, et a trouvé qu'il possède les mêmes propriétés et la même composition que

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 236.
(2) Phil. Mag., XXVII, 123.
(3) L'Institut, n° 625, p. 451.

l'amphibole exempte de fer, $\dot{C}a\,\dddot{S}i + \dot{M}g^3\,\dddot{S}i^2$; il propose en conséquence de le désigner par le nom de trémolite amorphe.

BRONZITE. M. v. *Kobell* (1) a analysé la bronzite (antophyllite) d'Ajardlersvak, en Groënland, qui avait été rapportée par M. *Giesecke*. Au chalumeau, elle fond un peu sur les bords. Elle renferme :

Acide silicique. . . .	58,00	oxygène =	30,13
Alumine.	1,33		0,62
Magnésie.	29,66	11,47	13,99
Oxyde ferreux. . . .	10,14	2,30	
Oxyde manganeux. . .	1,00	0,22	

Et peut être représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^2 \text{ ou bien } \left.\begin{matrix}M\\ f\end{matrix}\right\} S^2$$

PYROXÈNES MANGANÉSIFÈRES. — M. *Ebelmen* (2) a fait l'analyse de quelques pyroxènes manganésifères et de quelques produits auxquels ils donnent lieu par l'oxygénation aux dépens de l'air.

1° L'un d'eux se trouve dans les environs d'Alger, où on l'exploite pour utiliser l'oxyde manganique auquel il a donné naissance. Il se présente en masse cristallisée, offrant les clivages ordinaires du manganèse silicaté rose, ou bien il se trouve en masse grenue. La couleur en est rose, la pesanteur spécifique 3,559. L'analyse a fourni :

Acide silicique. . . .	45,49	oxygène	23,64	2
Oxyde manganeux. . .	39,46	8,65	12,44	1
Oxyde ferreux. . . .	6,42	1,46		
Chaux.	4,66	1,33		
Magnésie.	2,60	1,00		
	98,63			

$= \dot{R}^3\,\dddot{S}i^2$, dans laquelle le tiers de l'oxyde manganeux environ est remplacé par de l'oxyde ferreux, de la magnésie et de la chaux.

Ce minéral est entouré d'une croûte pulvérulente noire, de 7 à 8 millimètres d'épaisseur ; il est facile de se convaincre, par l'examen des parties les plus rapprochées de la surface du minéral, qu'elle a été engendrée par ce dernier, et qu'elle contient encore des parties dont la décomposition n'est pas achevée. Ce produit de décomposition a fourni à l'analyse :

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 302.
(2) Ann. des Mines, 4e sér., VII, 8.



Oxyde manganeux	43,00
Oxyde ferrique	6,60
Chaux	1,32
Acide silicique	2,40
Oxygène	8,94
Eau	10,14
Minéral non décomposé	27,20
	99,60

L'acide chlorhydrique attaquant lentement le minéral non décomposé, M. *Ebelmen* en tire la conséquence que l'acide silicique, accusé par l'analyse, est dû à cette cause. Si l'on calcule la quantité du minéral non décomposé qui correspond à cette proportion d'acide silicique, et qu'on l'ajoute au minéral non décomposé, on trouve que la portion délitée constitue un mélange de $\overset{\cdots}{\mathrm{M}}\mathrm{n}^2\dot{\mathrm{H}}^3$, avec $\overset{\cdots}{\mathrm{F}}\mathrm{e}^2\dot{\mathrm{H}}^3$, qui est réellement le produit de décomposition. Pendant que le minéral se délite, la magnésie, la majeure partie de la chaux et l'acide silicique sont entraînés par l'eau. En attendant, on ne peut pas considérer la présence de l'acide silicique dans le minéral délité, comme un produit de la décomposition du minéral par l'acide chlorhydrique ; car, sans cela, on aurait dû trouver une quantité correspondante de magnésie par l'analyse de la croûte noire.

2° Le manganèse silicaté rouge de Saint-Marcel en Piémont a produit à l'analyse :

Acide silicique	46,37
Oxyde manganeux	47,38
Chaux	5,48

Il ne diffère de celui qui se trouve à Longbanshyttan, en Suède, que de 2 p. 100 de chaux qu'il renferme en sus.

Ce minéral était aussi recouvert d'une croûte délitée qui contenait :

Oxyde manganeux	44,71
Chaux	0,90
Acide silicique	8,00
Oxygène	4,44
Eau	1,40
Minéral non décomposé	41,47
	100,62

Cette croûte ne renferme par conséquent qu'une très petite proportion d'hydrate, et est principalement composée de $\overset{\cdots}{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, c'est-à-dire de braunite.

En se fondant sur ces résultats, M. *Ebelmen* émet la supposition que le silicate manganique qui a été analysé, soit par M. *Berthier*, soit par moi-même, a une origine analogue, et n'est qu'un mélange de braunite et d'un silicate manganeux. Il suffit cependant de jeter les yeux sur le minéral cristallin et sur celui qui est cristallisé, et qui raie le verre, pour se convaincre que cette supposition n'est point fondée.

3° *Bustamite.* Sous ce nom, M. *Brongniart* a désigné, en l'honneur du général Bustamente, un pyroxène manganésifère particulier qui se trouve dans la mine d'argent de Tetala en Mexique, qui n'est point rouge, mais gris-pâle, et qui a une texture rayonnée en forme d'étoiles, dont les rayons présentent des clivages transversaux. La pesanteur spécifique en est 3,33 ; il renferme du carbonate calcique à l'état de mélange mécanique. D'après l'analyse il contient :

Acide silicique.	44,45	oxygène	23,90
Oxyde manganeux. . . .	29,96	5,91	
Oxyde ferreux.	1,15	0,26	
Chaux.	14,43	4,11	10,53
Magnésie.	0,64	0,25	
Carbonate calcique. . . .	12,27		
	99,90		

Ce minéral se délite aussi, mais il conserve sa texture rayonnée ; il devient brun foncé, tache les doigts, et peut se couper avec le couteau. La masse délitée a fourni à l'analyse :

Oxyde manganeux	55,19
Oxyde ferreux	1,50
Acide silicique	1,21
Oxygène	10,68
Eau	10,98
Carbonate calcique	14,03
Minéral non décomposé	7,32
	100,97

Dans ce cas-ci, l'oxyde manganeux se suroxyde davantage ; en faisant abstraction des matières étrangères, on peut envisager la partie délitée comme un mélange de $\ddot{Mn}\dot{H}$, 64,20, p. 100, et de $\dddot{Mn}\dot{H}$, 12,65, p. 100.

STÉATITE. — M. *Kersten* (1) a analysé la stéatite de la mine Alte Hoffnung Gottes, à Voigtsberg. La composition en est représentée par $Mg\,\dddot{Si}$; mais elle renfermait en outre un peu de sel gemme et de gypse,

(1) Jahrb. für den Sæchsischen Bergmann 1846, p. 36.

qu'on pouvait extraire par l'eau. Elle ne contenait du reste ni acide phosphorique, ni fluor, mais des traces de potasse, de soude et d'oxyde ferreux.

Serpentine. — A cette occasion il a aussi examiné la serpentine de Schwarzenberg, qui est remarquable par sa pseudomorphose dans la forme cristalline du grenat. Les cristaux étaient d'un vert noirâtre et contenaient un mélange de 82,5 de serpentine et de 17,5 de mine de fer magnétique, qu'on pouvait enlever au moyen de l'aimant. Elle était composée de :

Acide silicique	41,50	oxygène = 21,580
Magnésie	40,34	15,652
Oxyde ferreux	4,10	0,912
Oxyde manganique . .	0,50	
Soude	0,42	
Eau	12,87	11,43

Ce minéral présente la même circonstance signalée par M. *Scheerer* à l'occasion de l'aspasiolite, p. 182, savoir que si l'on ajoute à l'oxygène de la magnésie le tiers de l'oxygène de l'eau, on obtient la même quantité d'oxygène pour la magnésie et pour l'acide silicique ; de sorte que la serpentine est un mélange de $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ et de $\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{H}$.

Silicates magnésiques. — M. *Delesse* (1) a analysé deux silicates magnésiques hydratés. L'un d'eux provient d'une localité inconnue en Allemagne, et se trouve dans la serpentine ; il présente des parties blanches et des parties jaunâtres, il est faiblement diaphane, gras au toucher, et a un éclat cireux ; pes. sp. 2,335. La couleur est due, à ce qu'il paraît, à une matière organique qui se carbonise par la calcination. Après cette opération, le minéral est blanc. Il contient :

Acide silicique	53,5	oxygène 27,8
Magnésie	28,6	11,0
Alumine avec trace d'oxyde ferrique. .	0,9	
Eau	16,4	14,6

Si l'on ajoute le tiers de l'oxygène de l'eau à celui de la magnésie, on obtient une quantité d'oxygène un peu plus forte que celle de l'acide silicique, parce que la matière organique qui se détruit par la calcination a été calculée comme étant de l'eau, et qu'on ne peut pas peut-être éviter complétement une petite quantité d'eau hygroscopique. Du reste, ce minéral paraît être aussi un mélange de $\dot{M}g^2\dddot{S}i$ et de $\dot{M}g\dddot{S}i + 3\dot{H}$.

(1) Revue scientif. et industr., xx, 120.

L'autre silicate est de la métaxite de Reichenstein, qui forme dans la serpentine des masses fibreuses, semblables à l'asbest. Il est composé de :

Acide silicique	42,1	oxygène	21,9
Magnésie	41,9		16,2
Oxyde ferreux	2,0		0,4
Alumine	0,4		
Eau	13,6		12,1

Cette analyse confirme une analyse plus ancienne de M. *de Kobell;* mais elle range définitivement la métaxite dans la catégorie des serpentines, car, d'après la manière de calculer de M. *Scheerer*, elle est un mélange de $\dot{M}g^3 \dddot{S}i$ et de $\dot{M}g^2 \dddot{S}i + 3\dot{H}$, et elle ne diffère de la serpentine ordinaire qu'en ce qu'elle contient un peu moins d'oxyde ferreux.

CHLORITE. — M. *Marignac* (1) a analysé de la chlorite écailleuse, ou plutôt de la ripidolite, qui se trouve dans le granit en Dauphiné. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	De St-Christophe.	Du mont des Sept-Lacs.
Acide silicique	26,88	27,14
Alumine	17,52	19,19
Magnésie	13,84	16,78
Oxyde ferreux	29,76	24,76
Eau	11,33	11,50
	99,33	99,37

$$= 2\,\dot{M}g\,\ddot{A}l + 3\left.\begin{matrix}\dot{M}g^2\\ \dot{F}e^2\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + 6\dot{H}.$$

Une chlorite de Traverselle, cristallisée en tables hexagones irrégulières, a fourni un résultat assez différent :

Acide silicique	39,81
Alumine	12,56
Magnésie	28,41
Oxyde ferreux	11,10
Eau	7,79
	99,67

et paraît être un mélange de ripidolite et de talc.

CHLORITE SPATHIQUE. — M. *O. L. Erdmann* (2) a analysé la chlorite

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 56.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIV, 454.

spathique ou chloritoïde de M. *G. Rose* (Rapport 1836, p. 170 et 1838 p. 221, éd. s.), et l'a trouvée composée de :

Acide silicique	24,931
Alumine.	45,016
Oxyde ferreux	30,047
	99,994

$= \dot{F}e^{3} \dddot{Al} + 2 \dddot{Al} \dddot{Si}$.

SILLIMANITE. — Dans le Rapport de 1837, p. 203, éd. s., j'ai cité une analyse de la sillimanite, faite par M. *Muir* dans le laboratoire de M. *Th. Thomson*, d'après laquelle la sillimanite était un silicate basique double de zircone et d'alumine. Depuis lors, ce minéral a été analysé par M. *Connel* (Rapport de 1843, p. 157), qui l'a trouvé composé de $\dddot{Al}^{3} \dddot{Si}^{2}$, et par M. *Staaf* (Rapport de 1845, p. 199), qui a constaté l'exactitude de cette formule.

M. *Th. Thomson* (1) a fait aussi une nouvelle analyse de ce minéral pour rectifier l'erreur qu'il avait commise à l'égard de la zircone, et l'a trouvé composé de :

Acide silicique	45,65
Alumine	49,50
Oxyde ferreux	4,10
	99,25

Cette analyse s'accorde exactement avec la formule $\dddot{Al} \dddot{Si}$. La description du minéral coïncide avec la sillimanite, de même que la localité Pettypang. Le résultat de M. *Thomson* se rapproche beaucoup d'une analyse plus ancienne par M. *Bowen* (Rapport 1825, p. 204, éd. s.); mais cette dernière était-elle exacte? M. *Thomson* n'a donc pas d'autre parti à prendre qu'à refaire une nouvelle analyse de la sillimanite pour faire disparaître l'incertitude qui règne sur la composition de ce minéral.

CYANITE ET STAUROTIDE. — M. *Marignac* (2) a analysé la cyanite du Saint-Gothard, et a confirmé l'exactitude de la formule $\dddot{Al}^{3} \dddot{Si}^{2}$.

La staurotide de la même localité était d'un brun rouge, transparente, et devenait noire et opaque par la calcination, en perdant 1,35 de son poids. A l'analyse elle a donné :

(1) Phil. Mag., XXVI, 536.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 49.

Acide silicique	28,47
Alumine	53,34
Oxyde ferrique	17,41
Oxyde manganique.	0,31
Magnésie	0,72
	100,25

Ces résultats correspondent à la formule $\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}^2\,\dddot{\mathrm{Si}} + 5\,\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^2\dddot{\mathrm{Si}}$; mais il serait peut-être plus exact de supposer que l'oxyde ferrique y remplace l'alumine, et dès lors cette analyse confirmerait l'ancienne opinion qui existait sur la composition de ce minéral.

ANDALOUSITE. — M. *Kersten* (1) a analysé l'andalousite de Weitschen, dans la vallée de Tribisch. Elle contient :

Acide silicique	37,51
Alumine	60,01
Oxyde ferrique	1,49
Chaux	0,48
Magnésie	0,46
Oxyde manganique.	trace
	99,95

Ces résultats s'accordent avec la formule que M. *Bunsen* a calculée pour l'andalousite $= \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^4\,\dddot{\mathrm{Si}}^3$; mais ils ne s'accordent pas avec la composition du minéral de Fahlun, qui a été appelé andalousite, et qui, d'après M. *L. Svanberg*, possède la composition de la cyanite $= \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}^3\,\dddot{\mathrm{Si}}^2$.

CIMOLITE. — M. *Khrestchatitzky* (2) a analysé la cimolite d'Alexandrowsk, dans le gouvernement d'Ekaterinoslaw, et l'a trouvée composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Acide silicique. .	63,530	3	63,86
Alumine . . .	23,706	1	23,69
Eau	12,420	3	12,48

$= \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\,\dddot{\mathrm{Si}}^3 + 3\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Dans le Rapport 1845, p. 199, j'ai cité une analyse de ce minéral par M *Ilimoff*, qui avait été conduit à la formule $\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}\,\dddot{\mathrm{Si}}^3 + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Mais il a fait remarquer en même temps qu'il avait employé une chaleur trop forte pour la dessiccation ; il a, en effet, obtenu 3 atomes d'eau dans une analyse. Cette différence s'explique facilement par la circon-

(1) Jahrb. für den Sæchs. Bergmann 1846, 33.
(2) Annuaire du Journ. des Mines de Russie, 1842. Péters. 1845, p. 386.

stance que les deux premiers atomes d'eau s'échappent beaucoup plus facilement sous l'influence de la chaleur que le troisième.

Smélite. — M. *Glocker* (1) a décrit un minéral, appartenant à la classe des argiles, qui forme une couche dans le porphyre trachytique de Telkibanya, en Hongrie. Il l'a appelé *smélite*, de σμηλη, savon.

Il se présente en masse amorphe, d'un gris blanchâtre tirant sur le bleu, moins dur que la chaux carbonatée, mais plus dur que le gypse. Il résiste sous le marteau; il a une cassure conchoïde; il est doux au toucher, et se laisse couper avec le couteau en lames minces qui s'enroulent comme des copeaux de bois. La pesanteur spécifique en est 2,168, après que l'air en a été chassé. Il dépose peu sur les doigts; quand on souffle dessus, il n'a presque pas d'odeur argileuse, et ne happe pas ou presque pas à la langue. Quand on le plonge dans l'eau, il en absorbe, et dégage des bulles d'air sans se défaire; mais ensuite il se laisse délayer dans l'eau, et forme une bouillie homogène.

D'après l'analyse de M. *Oswald*, il contient :

Acide silicique . .	50,0	oxygène	10,4
Alumine	32,0		14,94
Soude.	2,1		
Oxyde ferrique . .	2,0		
Eau	13,0		11,54
	99,1		

Ces résultats conduisent à la formule $\dddot{\bar{A}l}^3 \dddot{Si}^2 + 6 \dot{\bar{H}}$, de sorte qu'on peut considérer ce minéral comme de la cyanite hydratée. Il contient un peu plus d'eau qu'il n'en faudrait pour 6 atomes, mais pas assez pour 7 atomes. Or, comme il est probable que ce minéral, ainsi que cela arrive en général aux argiles, retient opiniâtrément l'eau hygroscopique, il est peut-être plus exact d'attribuer cet excès à cette circonstance.

Wolkonskoite. — M. *Ilimoff* (2) a analysé la wolkonskoite d'Okhansk, et l'a trouvée composée de :

Acide silicique	30,06
Oxyde chromique	31,24
Oxyde ferrique	9,39
Alumine	3,09
Chaux.	1,90
Magnésie	6,50
Oxyde plombique	0,16
Eau.	12,40
	100,74

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 39.

(2) Annuaire du Journ. des Mines de Russie, 1842, 366.

Lorsqu'on compare cette analyse avec les analyses antérieures de MM. *Berthier* et *Kersten* (Rapport 1834, p. 200, éd. s. et Rapport 1840, p. 125), on voit que ce minéral n'est qu'un mélange qui varie dans chaque échantillon.

Ocre de chrome. — M. *Wolff* (1) a analysé l'ocre de chrome de Sandfels, près de Halle. Elle constitue un amas jaunâtre ou blanc, de plusieurs pieds de largeur, dans un porphyre délité. L'analyse a fourni :

Acide silicique . . .	46,11	oxygène	23,96	4
Alumine	30,53	14,26		
Oxyde ferrique . . .	3,15	0,97	15,50	3
Oxyde chromique . .	4,28	1,27		
Potasse.	3,44			
Soude	0,46			
Eau.	12,52		11,13	2
	100,49			

Elle paraît être un mélange d'un silicate aluminique $\overset{\cdots}{\mathrm{Al}}^3\,\overset{\cdots}{\mathrm{Si}}^4 + 6\,\dot{\mathrm{H}}$, dans lequel une partie de l'alumine est remplacée par de l'oxyde chromique et de l'oxyde ferrique, avec une petite quantité de feldspath non décomposé. Cette argile perd à 110° le tiers de l'eau qu'elle contient, et laisse pour résidu $\overset{\cdots}{\mathrm{Al}}^3\,\overset{\cdots}{\mathrm{Si}}^4 + 4\,\dot{\mathrm{H}}$.

Il a trouvé le même silicate aluminique dans de la terre à porcelaine (ménilite) des environs de Halle et dans de la terre à porcelaine de Schneeberg. Il faut toutefois faire observer que ces terres à porcelaine contiennent de l'acide silicique libre à l'état de mélange, qu'il faut enlever préalablement en les faisant bouillir dans une dissolution de potasse et en les lavant ensuite avec de l'eau.

Grenat noir. — M. *Ebelmen* (2) a analysé du grenat noir qui forme une couche très puissante dans le gneiss, à Beaujeux (département du Rhône). Cette couche est traversée par des filons de mine de fer, qu'on exploite, et qu'on emploie ainsi que le grenat pour faire de la fonte.

Quelquefois il présente la forme du dodécaèdre ordinaire du grenat, mais il a si peu de cohérence qu'on peut l'écraser entre les doigts et le réduire en sable jaune sale. Le grenat massif est dur, il a une cassure résineuse, et donne une poudre jaune sale. Il est composé de :

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 202.
(2) Annales des Mines, 4e sér., VII, 19.

Acide silicique	36,45	oxygène	18,95
Alumine	2,06	0,96	9,80
Oxyde ferrique	29,48	8,84	
Chaux.	30,76	8,77	8,85
Oxyde manganeux. . .	0,28	0,06	
Magnésie	0,06	0,02	
Perte à la calcination . . .	0,96		
	100,05		

$= \dot{C}a^3 \dddot{Si} + \dddot{\overline{Fe}} \dddot{Si}$. Ce grenat est remarquable par la petite quantité d'alumine qu'il contient, car on peut le considérer comme un grenat à base d'oxyde ferrique. Une petite portion de l'oxyde ferrique y est à l'état de liberté, et peut être réduite par l'hydrogène à une chaleur rouge obscure ; mais au rouge blanc, tout le fer se réduit, et l'on obtient un mélange de $\dot{C}a^3 \dddot{Si}^2$ avec du fer métallique. L'acide chlorhydrique dissout ensuite le fer métallique, et décompose le silicate calcique en laissant des flocons grisâtres d'acide silicique.

PYROPE D'ÉLIE. — M. *Connel* (1) a analysé un grenat qu'on appelle pyrope d'Élie, parce qu'il se trouve sur les bords du lac Élie, dans le comté de Fife, en Écosse. Il est rejeté par l'eau, et provient évidemment d'une roche volcanique délitée, dont les éléments ont été entraînés par les eaux. On le trouve en morceaux anguleux, transparents, et d'une couleur rouge plus foncée que le pyrope ordinaire : pes. sp. 3,661. Il possède du reste tous les caractères d'un grenat.

L'analyse a fourni :

Acide silicique	42,80	oxygène	22,23
Alumine	28,65	13,38	16,23
Oxyde ferrique	9,31	2,85	
Oxyde manganeux . . .	0,25		
Chaux.	4,78	1,35	5,45
Magnésie.	10,67	4,10	

$= r\,S + 3\,\mathbf{R}\,S$; formule qui diffère de la formule du grenat, ainsi que celle du pyrope de Bohême, et c'est pour cela que ces minéraux sont dépourvus de la propriété de cristalliser distinctement, que possèdent les autres minéraux qui sont composés d'après la formule du grenat.

GADOLINITE. — M. *Berlin* (2) a fait connaître de nouvelles analyses de la gadolinite d'Ytterby, qui s'accordent avec la composition qu'on lui attribue.

(1) Edinb. Phil. Journ., XXXIX, 209.

(2) OEfvers. af K. Vet. Akad. Fœrhandl., II, 36.

ORTHITE. — Il a aussi analysé deux orthites. L'un d'eux, du parc de Stockholm, avait une pesanteur spécifique de 3,41 ; l'autre, de Kullberg, également près de Stockholm, avait une pesanteur spécifique de 2,88.

Voici les résultats numériques de l'analyse.

	Parc (Djurgarden).		Kullberget.
Acide silicique	33,05		27,59
Alumine	15,29		16,14
Oxyde ferreux	16,64		16,01
Oxyde cérique et lanthanique	20,55		11,75
Chaux	10,18		2,28
Yttria	1,18		2,12
Magnésie et oxyde manganique	1,58		4,04
Perte à la calcination	1,24	$\dot{Mn}$	1,55
	99,71	$\dot{H}$	11,46
		$\ddot{C}$	6,71
		$\ddot{Sn}$	trace
			100,55

M. *L. Svanberg* (1) a aussi analysé un orthite de cette dernière localité qui avait la même pesanteur spécifique, 2,88. En se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, il ne dégageait pas seulement de l'acide carbonique, mais aussi de l'hydrogène sulfuré qui provenait probablement de pyrite magnétique qui s'y trouvait à l'état de mélange. Il renfermait, outre les éléments indiqués par M. *Berlin*, du cuivre, du plomb, et une quantité assez notable d'oxyde uranique. Il ne contenait point de glucine, mais l'yttria qu'il renfermait était beaucoup plus riche en oxyde erbique que celle des gadolinites et des orthites d'Ytterby.

A Ériksberg, à Stockholm, l'on trouve un orthite jaune de pois, diaphane sur les bords, pes. sp. = 2,78, qui a été analysé, sous la direction de M. *Svanberg*, par M. *Bahr*, qui l'a trouvé le premier. Voici les éléments qu'il contient :

Acide silicique	32,93
Alumine	15,54
Oxyde ferreux	4,21
Oxyde cérique (avec ox. lanth. et didym.)	20,01
Chaux	6,76
Magnésie	2,15
Oxyde manganeux	0,39
Yttria	0,59
Perte à la calcination	17,55

(1) OEfvers. af K. Vet. Akad. Fœrhandl., II, 88.

La perte à la calcination comprend l'eau et un peu d'acide carbonique. Après la calcination, on ne l'a pas dissous dans l'acide chlorhydrique, mais il a fallu le fondre avec un alcali.

M. *Scanberg* a mentionné en outre un orthite rouge cinabre qui est très rare, et qui se trouve principalement dans les collines autour du lac Danviken, près de Stockholm. M. *Erdmann* a trouvé des orthites non seulement dans des filons, mais aussi dans le granit même, à plusieurs localités aux environs de Stockholm, de Waxholm et d'Upsala.

CYMOPHANE. — M. *Descloizeaux* (1) a publié sur la forme cristalline du cymophane une description détaillée, accompagnée de planches, et M. *Biot* a fait quelques expériences sur la manière d'être de ce minéral, à l'égard de la lumière polarisée; mais je dois renvoyer pour les détails aux mémoires originaux.

HERCINITE. — Au pied du versant oriental du Bœhmerwald, près de Natschetin et de Hoslau, on trouve dans des blocs isolés un minéral noir et dur, dont la quantité est assez considérable pour qu'à cause de sa grande dureté on l'emploie au lieu d'émeril pour user et polir. M. *Zippe*, qui le premier a attiré l'attention des minéralogistes sur ce minéral, l'a appelé *hercinite*. Il a été analysé, sous la direction de M. *Redtenbacher*, par M. *Quadrat* (2), qui l'a trouvé composé de :

Alumine	61,17
Oxyde ferreux.	35,67
Magnésie.	2,92
	99,76

Ce minéral est par conséquent $\dot{Fe}\dddot{Al}$, mélangé avec une petite quantité de $\dot{Mg}\dddot{Al}$, c'est-à-dire une ceylanite contenant remarquablement peu de magnésie.

CHAUX TITANATÉE. PÉROWSKITE. — M. *Descloizeaux* (3) a étudié attentivement les faces secondaires des cristaux du titanate calcique natif, ou pérowskite, et en a publié une description accompagnée de planches. La forme primitive est le cube, ainsi que M. *G. Rose* l'avait signalé.

LA GREENOWITE EST UN SPHÈNE. — M. *Marignac* (4) a analysé la greenowite de Saint-Marcel, et a confirmé, par l'analyse, l'opinion émise par M. *Breithaupt*, en se fondant sur des caractères cristallographiques, que la greenowite est un sphène. Voici les résultats de cette analyse :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 329, 335.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 357.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 338.
(4) Ibid., XIV, 47.

Acide silicique	32,26
Acide titanique	38,57
Chaux	27,65
Oxyde ferrique	0,76
Oxyde manganique	0,76
	100,00

$= \dot{Ca}\,\ddot{Ti}^3 + 2\dot{Ca}\,\dddot{Si}$.

Fer titané. — M. *Marignac* (1) a aussi analysé quelques fers titanés. L'analyse de la crichtonite de Saint-Christophe, dans le bourg d'Oisan, qui est cristallisée en tables hexagones, et dont la pesanteur spécifique est 4,727, a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Acide titanique	52,27	1	52,82
Oxyde ferreux.	46,53	1	47,18
Oxyde ferrique	1,20		

$= \dot{Fe}\,\ddot{Ti}$. La proportion de l'oxyde ferrique a été déterminée d'une manière très ingénieuse. Le minéral, pulvérisé, a été chauffé au rouge dans un courant d'oxygène, tant qu'il augmentait de poids. Cette augmentation a été de 5,17 p. 100, correspondant à 46,53 d'oxyde ferreux. Après cela il a été chauffé dans un courant d'hydrogène et a perdu 15,87 p. 100, correspondant à 52,9 d'oxyde ferrique. Mais 46,53 d'oxyde ferreux n'ont pu donner que 51,7 p. d'oxyde ferrique, de sorte que l'excès de l'oxyde ferrique 1,20 représente la quantité de cet oxyde qui devait se trouver auparavant dans le minéral.

Un autre fer titané de Washington a donné :

Acide titanique	22,21	oxygène	8,82	2
Oxyde ferreux	18,72		4,16	1
Oxyde ferrique	59,07		17,72	4

$= 3\dot{Fe}\,\ddot{Ti} + 4\dddot{Fe}$. Il est très probable que ce minéral n'est pas une combinaison chimique, mais une réunion par cristallisation de deux corps isomorphes, car l'on possède un grand nombre de fers titanés ayant la même forme cristalline, mais contenant des proportions variables d'oxyde ferrique à l'état de mélange.

M. *Marignac* avait en vue de s'assurer s'il est plus exact de considérer le fer titané comme une combinaison de la forme $\dddot{Fe}\,\dddot{Ti}$, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 213; il envisage cette opinion

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 51.

comme offrant moins de probabilité. La couleur noire, qu'on avançait comme preuve, n'a aucune valeur, puisque la pérowskite, qui est du titanate calcique, est noire ; il est en outre peu probable que si l'oxyde ferreux peut ramener l'acide titanique à l'état de $\dddot{\bar{T}}i$, l'hydrogène puisse laisser un mélange d'acide titanique et de fer métallique, lorsqu'on réduit le fer titané dans un courant d'hydrogène.

TSCHEWKINITE. — M. *Choubine* (1) a analysé la tschewkinite, dont nous avons cité une analyse par M. *H. Rose* dans le Rapport précédent, p. 215. Il l'a trouvée composée de :

Acide silicique	31,90
Alumine	11,45
Oxyde ferreux	20,65
Oxyde manganique.	2,88
Oxyde céreux	9,45
Oxyde lanthanique	6,90
Yttria	0,95
Chaux.	7,10
Magnésie	1,30
Acide titanique	1,65
Eau.	2,00

M. *Choubine* a calculé, au moyen de ces résultats, la formule :

$$(\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{F}e)^3 \dddot{S}i^2 + 3 (\dot{Y}, \dot{L}a, \dot{C}e, \dot{M}n, \dot{F}e)^3 \dddot{S}i + 2 \dddot{\bar{A}}l \dddot{S}i.$$

Lorsqu'on compare cette analyse avec celle de M. *H. Rose*, qui a analysé le minéral auquel son frère, M. *G. Rose*, a donné le nom de tschewkinite, l'on est porté à croire que la même localité doit aussi offrir un orthite contenant quelques éléments de la tschewkinite, et que M. *Choubine* a soumis un orthite de cette nature à l'analyse. Il a effectivement observé que ce minéral présentait de l'analogie avec l'orthite. La pesanteur spécifique était la même que celle de l'échantillon de M. *G. Rose*, mais il se comportait au chalumeau d'une manière toute différente. M. *G. Rose* a observé que la tschewkinite produit avant de fondre une espèce de fulguration, comme la gadolinite, tandis que le minéral analysé par M. *Choubine* se boursoufle considérablement avant de fondre.

NIOBITE. — M. *G. Rose* (2) a publié une description et un dessin exacts de la forme cristalline de la niobite (colombite) et du wolfram, et a confirmé l'assertion de M. *Breithaupt* sur l'isomorphie de ces deux minéraux.

(1) Annuaire du Journ. des Mines de Russie, 1842, p. 363.
(2) Pogg. Ann., LXIV, 171.

EUXÉNITE ET WOEHLÉRITE. — M. *Scheerer* (1) a trouvé l'euxénite, qui est un minéral très rare, dans une nouvelle localité, près d'Arendal. La nouvelle analyse qu'il en a faite a prouvé que ce minéral, ainsi que la woehlérite (Rapport 1844, p. 157), ne contiennent pas trace d'acide tantalique, et que l'acide qu'on avait confondu avec ce dernier est l'acide niobique découvert par M. *H. Rose* il y a un an.

DOLOMIE ET CHAUX CARBONATÉE. — M. *Zehmen* (2) a indiqué le moyen suivant pour distinguer facilement la dolomie de la chaux carbonatée. On en pulvérise une petite quantité qu'on introduit dans un enfoncement pratiqué dans une lame de platine, et on la chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin ordinaire. Le carbonate calcique acquiert, par cette opération, une certaine cohérence, tandis que la poudre de dolomie, qui perd de l'acide carbonique, reste sans cohérence.

STALACTITE DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE CARBONATÉE. — M. *de Kobell* (3) a examiné une stalactite sphéroïdale du Vésuve, qui avait une couleur blanche-jaunâtre et une texture terreuse. Elle contenait :

Acide carbonique	33,10	oxygène	23,37
Chaux.	25,22		7,06
Magnésie.	24,28		9,39
Eau	17,40		15,46

et constitue par conséquent un mélange de $\dot{\mathrm{Ca}}\,\ddot{\mathrm{C}}$ et de $\dot{\mathrm{Mg}}^2\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

BARYTOCALCITE. — MM. *Delesse* (4) et *Descloiseaux* ont examiné ensemble la barytocalcite. L'on sait que celle d'Alston-Moor présente une autre forme cristalline que celles de Fallowfield et de Broomleyhill. La première se laisse cliver parallèlement aux faces latérales d'un prisme rhomboïdal, ainsi que l'avait signalé antérieurement M. *Brooke*; la seconde cristallise en dodécaèdres bipyramidaux allongés sans clivages, et dont la forme primitive est isomorphe avec celle de la baryte carbonatée. Ces cristaux ont été étudiés, décrits et dessinés avec un grand soin. L'analyse a montré que les deux espèces sont la même combinaison, savoir $\dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$, mais que dans celle de Fallowfield 1 p. 100 de carbonate barytique est remplacé par une quantité correspondante de carbonate strontique, et qu'elle renferme en outre 1/8 p. 100 d'oxyde manganeux.

PLOMBOCALCITE. M. *Delesse* (5) a analysé la plombocalcite de Leadbill.

(1) Ofversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 30.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 317.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 304.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 425.
(5) Revue scientif. et industr., XX, 118.

Elle était cristallisée en rhomboèdres analogues à ceux de la chaux carbonatée, et avait une teinte rosée. Elle contient :

Carbonate calcique	97,61
Carbonate plombique	2,34
Humidité.	0,05

MANGANÈSE CARBONATÉ. — M. *Kersten* (1) a analysé du manganèse carbonaté rose de la mine Alte-Hoffnung-Gottes, à Voigtsberg, dont la pesanteur spécifique est 3,553. Il renferme :

Carbonate manganeux.	81,42
ib. calcique.	10,31
ib. magnésique . . .	4,28
ib. ferreux.	3,10
Humidité.	0,33
	99,44

CUIVRES ARSÉNIATÉS. — M. *Damour* (2) a analysé plusieurs espèces de cuivres arséniatés.

1. L'olivenite de Cornouaille est composée de :

Acide arsénique.	34,87
Acide phosphorique	3,43
Oxyde cuivrique	56,86
Eau	3,72
	98,88

$= Cu^4 \dddot{A}s + \dot{H}$, mélangé avec une petite quantité du phosphate correspondant :

2. L'alphanèse (strahlenerz) de Cornouaille contient :

Acide arsénique.	27,08
Acide phosphorique	1,50
Oxyde cuivrique	62,80
Oxyde ferrique	0,49
Eau.	7,57
	99,44

$= \dot{C}u^6 \dddot{A}s + \dot{H}$, mélangé comme plus haut avec du phosphate correspondant.

(1) Jahrb. für den Sœchs. Bergmann 1846, p. 35.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 404.

3. L'érinite (kupferglimmer) de Cornouaille renferme :

Acide arsénique.	19,35
Acide phosphorique	1,29
Oxyde cuivrique.	52,92
Alumine	1,80
Eau.	23,94
	99,30

$= \dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}^6\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{s} + 12\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, avec un peu de phosphate correspondant :

Cette analyse diffère considérablement de celle de M. *Hermann*, que j'ai citée dans le Rapport précédent, p. 223; mais il est très probable que l'erreur ne se trouve pas dans l'analyse de M. *Damour*.

4. La liroconite (linsenerz) de Cornouaille a fourni :

Acide arsénique.	22,22
Acide phosphorique	3,49
Oxyde cuivrique.	37,18
Alumine	10,13
Eau	25,49
	98,06

Cette analyse s'accorde avec celle de M. *Trolle-Wachtmeister*, en faisant abstraction de la gangue (Rapport 1833, p. 181, éd. s.), et avec celle de M. *Hermann* (Rapport 1845, p. 223). M. *Damour* en a calculé la formule $2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}^6\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{s} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{l}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{s} + 32\dot{\bar{\mathrm{H}}}$.

Les formes cristallines de ces minéraux, ainsi que celle de l'euchroïte, ont été décrites et dessinées par M. *Descloizeaux* (1).

AMBLYGONITE. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé plusieurs phosphates natifs.

L'amblygonite est composée de :

Acide phosphorique	47,15
Alumine	38,43
Lithine	7,03
Soude	3,29
Potasse	0,43
Fluor	8,11
	104,44

L'excès que présente cette analyse est dû à l'oxygène des bases dont le

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 417.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 265.

radical est combiné avec le fluor. Il n'est pas facile de déterminer la composition rationnelle de ce minéral. M. *Rammelsberg* a calculé la formule $(\dot{R}^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Al}}{}^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^4) + (R\overline{Fl} + \overline{Al}\overline{Fl}^3)$. Cependant une combinaison de la forme $\dot{R}^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3$, offre peu de probabilité, car elle revient à $2\dot{R}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{R} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, qui pourrait bien exister à l'état isolé ; mais il n'est guère vraisemblable que l'amblygonite contienne un biphosphate combiné avec du phosphate aluminique basique. Il faut par conséquent admettre que les éléments sont groupés d'une autre manière, peut-être comme l'indique la formule $(4R\overline{Fl} + \dot{R}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}) + (\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Al}}{}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}{}^3 + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Al}}{}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}})$. En représentant par R le lithium, le sodium et une trace de potassium, on a 4 at. de fluorure alcalin combinés avec 1 at. de phosphate alcalin neutre, 1 at. de phosphate aluminique neutre, et 2 at. de phosphate aluminique basique.

Pleuroclase (wagnérite). — Ce minéral rare est composé de :

Acide phosphorique	40,61
Magnésie	46,27
Oxyde ferreux	4,59
Chaux	2,38
Fluor	9,36
	103,21

L'excès est dû à la même cause qu'à l'analyse précédente. Ces nombres s'accordent à peu près avec la formule $Mg\overline{Fl} + \dot{M}g^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$, dans laquelle une petite partie de Mg est remplacée par Fe et Ca.

Lazulite et spath bleu. — L'analyse de la lazulite de l'Alpe de Fischbach, dans le cercle de Grætz, et celle du spath bleu de Krieglach ont fourni :

	Lazulite.	Spath bleu.
Acide silicique	0,53	6,64
Acide phosphorique . . .	42,19	38,05
Alumine	29,42	33,93
Magnésie	10,61	12,04
Oxyde ferreux	10,55	1,54
Chaux	1,11	1,32
Eau	5,59	6,48
	100,00	100,00

Bien que ces analyses ne s'accordent pas parfaitement et qu'elles aient donné à différentes reprises des résultats différents, soit parce que l'échantillon n'était pas entièrement identique, soit à cause de la difficulté de

doser exactement ces éléments, elles s'approchent cependant assez de la formule $2\dot{R}^3\ddot{\ddot{P}} + \dddot{Al}^4\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$ pour qu'on puisse admettre que cette formule représente la composition de la plus grande partie de ce minéral.

VIVIANITE. — La vivianite de New-Jersey et de Bodenmais a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Acide phosphorique . . .	28,60	8	29,10
Oxyde ferreux	34,52	18	33,00
Oxyde ferrique	11,91	3	12,22
Eau	27,49	56	25,68

$= 6(\dot{F}e^3\ddot{\ddot{P}} + 8\dot{H}) + (\dddot{F}e^3\ddot{\ddot{P}}^2 + 8\dot{H})$.

YTTROCÉRITE. — M. *Jackson* (1) a trouvé de l'yttrocérite dans le granit-gneiss, dans le Massachussett, et l'a analysé. Voici les éléments dont il l'a trouvé composé :

Chaux	34,7
Yttria	15,5
Oxyde cérique et lanthanique . . .	13,3
Alumine et oxyde ferrique	6,5
Acide silicique et silicate cérique . .	10,6
Fluor	19,4
	100,0

Cette analyse ne peut être envisagée que comme une indication qualitative, car 19,4 p. 100 de fluor doivent nécessairement entraîner un excès de 8 1/4 p. 100 dans le résultat de l'analyse.

MINÉRAUX D'ORIGINE ORGANIQUE. — MELLITE. — M. *Glocker* (2) a signalé que la mellite, qui jusqu'ici n'avait été trouvée que dans les couches de lignites d'Artern, dans la Thuringe, a été rencontrée, bien qu'en faible quantité, dans une argile noire carbonisée du grès vert, dans la mine Eugénia, à Walchow, en Moravie. Elle n'offre pas de cristaux, mais des masses grenues cristallines, jaune de cire, diaphanes, et qui ont 1/2 à 1 3/4 de pouce d'épaisseur.

DYSODYLE. — M. *Delesse* (3) a examiné le dysodile de la formation de lignite de Glimbach, où on le trouve en grande abondance dans l'argile plastique, et où on l'emploie comme combustible. Il est d'un brun noir, et se divise aisément en lames minces comme du papier, et élastiques. Au chalumeau, il se divise en feuillets, dégage de l'eau et des matières

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 127.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 52.
(3) Revue scientif. et industr., XX, 114.

empyreumatiques, devient brun-rouge par la combustion, et se réduit enfin en une scorie demi-fondue.

Il ne produit pas d'effervescence avec les acides. Par la digestion avec l'acide chlorhydrique, il donne naissance à un sel organique cristallisé dont la base provient de la matière bitumineuse du dysodile. Il n'a du reste donné aucun détail sur ce sel, qui est cependant le point le plus intéressant de cette recherche.

Il a été analysé par la distillation sèche et la combustion dans une cornue. Voici les résultats qu'il a fournis :

Eau et matières empyreumatiques volatiles. . . .	4,91
Charbon, par la combustion à l'air libre	5,55
Oxyde ferreux.	1,10
Acide silicique soluble dans le carbonate potassique .	1,74
Argile et silicates insolubles dans les acides. . . .	1,00
	14,30

ASPHALTE. — M. *Kersten* (1) a examiné l'asphalte de l'île Brazza, en Dalmatie. Il se trouve dans une dolomie qui en est pénétrée, et qui a fourni à l'analyse :

Asphalte	7,12
Carbonate calcique	58,10
Carbonate magnésique	32,58
Carbonate ferreux	1,10
Chlorure potassique et sodique . .	0,97
	99,87

L'asphalte qui exsude sous l'influence de la chaleur, est au premier moment fluide comme l'eau; mais il se fige par le refroidissement, et ressemble ensuite à du goudron noir. Il se ramollit à 35°, et fond à 90°. Il s'enflamme facilement, et brûle avec un flamme fuligineuse. Quand on le distille avec de l'eau, il donne 5 p. 100 de pétrole. L'éther extrait ensuite 20 p. 100 d'une résine brune soluble dans l'alcool; l'alcool extrait du résidu 1 p. 100 d'une résine jaune, et laisse 74 p. 100 d'asphaltène qui se dissout sans résidu dans l'essence de térébenthine.

LIGNITE ET HOUILLE. — M. *O.-L. Erdmann* (2) a examiné quelques espèces de lignites et de houilles de Saxe et de Bohême. Les lignites, abstraction faite de la cendre, contenaient environ 70 p. 100 de charbon, 5 à 6 p. 100 d'hydrogène, et 25 p. 100 d'oxygène. Les houilles 80 p. 100 de charbon, 6 p. 100 d'hydrogène, et 12 à 15 p. 100 d'oxygène.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXV, 271.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 463.

La cendre du lignite (pechkohle) de Grosspriessen renfermait :

Sulfate calcique	26,42
Carbonate calcique	30,93
Chaux pure.	17,22
Oxyde ferrique.	20,67
Alumine.	1,23
Soude	1,86
Potasse	1,67
	100,00

M. *Woskresensky* (1) a examiné l'anthracite et les houilles de l'empire de Russie. L'anthracite de Gruschuwskaja, contient 93,79 p. 100 de charbon et 1 1/2 p. 100 de cendre ; celui de Stanitza, 90,6 p. 100 de charbon et 4,85 p. 100 de cendre. Les houilles, abstraction faite de la cendre, ne contiennent pas 80 p. 100 de charbon, et plusieurs n'en renferment que 60 p. 100 environ. La quantité de cendre varie entre 6 et 20 p. 100, et est souvent même plus considérable.

M. *Schulz* (2) a observé que les débris organiques qu'on dessèche avec un peu d'acide nitrique avant de les incinérer, donnent une cendre dont l'acide silicique conserve la forme qu'il avait dans le végétal, de sorte qu'à l'aide du microscope on peut ensuite examiner la structure du végétal. Il a fait entre autres cette opération sur des fragments de houille, qu'il a humectés avec de l'acide nitrique, fait bouillir jusqu'à siccité, et chauffés ensuite jusqu'à ce qu'ils ne dégageassent plus de vapeurs empyreumatiques. Après cela, il a traité le résidu de la même manière par l'acide nitrique, et l'a brûlé ensuite à une douce chaleur dans un courant d'air. Il a obtenu ainsi l'acide silicique dans sa forme primitive, et M. *Ehrenberg* a pu distinguer, à l'aide du microscope, plusieurs plantes aquatiques qui appartiennent au groupe qu'il a appelé phytolitharia.

COPROLITES. — M. *Quadrat* (3) a analysé des coprolites qui se trouvent dans le calcaire inférieur à Kosstitz, près de Bilin, en Bohême, et qu'on attribue au macropoma Mantellii (Agassiz). Ils sont composés de :

Sous-phosphate calcique. . . .	50,31
Carbonate calcique	32,21
Fluorure calcique.	0,79
Acide silicique.	0,14
Oxyde ferrique.	2,07
Alumine.	6,42
Matières organiques nitrogénées .	7,37
	99,31

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 185.
(2) Ibid., XXXIV, 61.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 360.

M. *Dona* (1) a analysé des coprolites qui se trouvent dans le grès du Connecticut, qui porte les empreintes d'oiseaux connues, et les a trouvés composés de :

Sous-phosphate calcique et magnésique .	39,60
Carbonate calcique.	34,77
Urate ammonique et calcique	3,00
Chlorure sodique	0,50
Sulfate calcique et magnésique	1,75
Matières organiques et eau	7,30
Fragments de grès.	13,07
	100,00

Pierres météoriques. — M. *Baumhauer* (2) a communiqué des recherches sur des pierres météoriques. L'une d'elles était tombée le 2 juin 1843 près d'Utrecht, et l'autre dans le comté de Sommer, dans l'Amérique septentrionale, le 22 mai 1827.

Voici les résultats des analyses :

	D'Utrecht.	D'Amérique.
Soufre	1,897	1,804
Phosphore.	0,005	—
Fer	11,068	12,806
Nickel et cobalt	1,242	1,657
Cuivre et étain	0,025	0,065
Acide silicique	39 301	38,503
Oxyde ferreux	15,296	10,029
Oxyde manganeux et oxyde niccolique.	0,609	2,310
Oxyde chromique	0,656	1,374
Oxyde cuivrique et oxyde stannique. .	0,256	2,528
Alumine	2,252	4,807
Magnésie	24,366	22,789
Chaux	1,480	0,700
Soude	1,395	0,594
Potasse.	0,152	0,025

Il a ensuite cherché, soit par des essais, soit par des calculs, à réunir ces éléments de manière à convertir ces aérolithes en groupes de minéraux connus, et a obtenu pour la première :

Olivine	48,013
Augite	25,382
Albite	11,427
Fer sulfuré (pyrite magnétique).	5,097
Fer chromé.	0,941
Fer niccolé, contenant du cuivre, de l'étain et du phosphore . .	9,140
	100,000

(1) Bibl. univ. de Genève, LVI, 379.

(2) Pogg. Ann., LXVI, 463.

et pour la seconde :

Olivine	45,062
Labrador.	3,722
Amphibole.	32,901
Fer sulfuré.	4,846
Fer chromé.	1,973
Fer niccolé.	11,496

Il a fait précéder ces analyses dans le mémoire par des considérations sur l'origine des pierres météoriques. Il admet, comme un fait acquis, qu'elles sont dues à une espèce de poussière du monde, qui, lors de la formation de notre système planétaire par la condensation d'une nébuleuse, a été dispersée ; qu'elle tourne autour du soleil en décrivant des orbites déterminés ; que la terre s'en approche quatre fois par an et attire les fragments qui se trouvent trop près d'elle. Il envisage les étoiles filantes et les pierres météoriques comme étant le même phénomène, et qu'elles ne diffèrent les unes des autres que par la grandeur. Comment se fait-il, s'il en est ainsi, que, malgré ces millions d'étoiles filantes qui passent, on n'ait jamais vu jusqu'à présent une trace de cette poussière du monde sur de grandes étendues de neige ou sur de grandes mers de glace, et que dans les fragments les plus gros, dans les pierres météoriques, on trouve souvent des filons ou des fentes remplies de minéraux qui ont une couleur différente ? Les hypothèses sont souvent fort intéressantes ; mais lorsqu'on les avance comme des choses décidées, elles deviennent blâmables.

Dans le Rapport 1840, p. 143, il a été question d'une pierre météorique formée d'une masse métallique, contenant une forte proportion de nickel, et dans laquelle M. *Jackson* avait trouvé du chlorure ferreux, qui suintait peu à peu en gouttes jaunes en dehors de la masse de fer. M. *Shepard*, qui a observé un phénomène semblable sur un autre fer météorique, a été porté à croire que ce chlore y est survenu plus tard, qu'il a une origine terrestre (Rapport 1843, p. 170), et qu'il est dû à l'influence du sel marin. Là-dessus, M. *Jackson* (1) a entrepris de nouvelles recherches sur du fer météorique d'Alabama. Il a taillé un fragment de ce fer, de manière à se procurer la partie la plus centrale qu'il a fait polir. Au bout de quelque temps il s'est formé sur la surface polie des gouttes qu'il a recueillies et analysées. 11,7 grains de cette liqueur contenaient :

Oxyde ferreux.	3,2318
Oxyde niccolique	2,0000
Acide chlorhydrique	1,6468
Eau	4,8214
	11,7000

(1) L'Institut, n° 606, p. 290.

M. *Hayes* a analysé le métal, après l'avoir bien nettoyé avec la lime, et l'a trouvé composé de :

Fer	83,572
Nickel	12,665
Chlore	0,907
Fer sulfuré	2,395
	99,536

M. *Jackson* m'a envoyé un morceau de ce fer météorique poli, qui porte évidemment des traces de fer niccolé météorique. Quand je l'ai reçu, il était déjà un peu attaqué par l'humidité et avait fait sur le papier des taches de rouille et de chlorure ferrique; mais, après avoir été pendant un an dans ma collection, le papier sur lequel il reposait était pénétré de cette liqueur. On peut donc admettre comme un fait bien reconnu que ce fer météorique contient du chlorure ferreux, qui, sous l'influence de l'humidité de l'air, se liquéfie et s'oxyde.

Près de la mine d'or de Petropawlowsk, au midi de Kusnezk (1), en Sibérie, on a trouvé à 31 pieds de profondeur dans la terre des masses de fer météorique nickelifère, qui semblent indiquer qu'il y a eu des chutes de pierres météoriques antérieures à la formation diluvienne. On avait déjà fait auparavant la même remarque à l'égard des masses météoriques trouvées à Slaniez, dans les Karpathes occidentales, qui étaient si considérables qu'on les a employées dans les forges.

SOURCES. — ARSENIC DANS DE L'EAU DE SOURCE. — Dans un des Rapports précédents, il a été dit que M. *Tripier* avait trouvé de l'arsenic dans des incrustations formées par l'eau de Haman-Mescoutine, et que M. *O. Henry* avait déclaré que cette donnée était erronée. M. *O. Henry* (2), à la suite d'une nouvelle recherche, a contredit sa première assertion et a pleinement confirmé l'observation de M. *Tripier*.

ACIDE ARSÉNIEUX DANS L'OCRE DÉPOSÉE PAR DE L'EAU FERRUGINEUSE. — M. *Walchner* a communiqué à la réunion des naturalistes allemands à Brême qu'il a observé que les ocres que déposent les eaux ferrugineuses renferment assez généralement de l'acide arsénieux. On ne peut pas découvrir l'acide arsénieux à l'aide du chalumeau, parce que l'arsenic reste combiné au fer réduit; mais en dissolvant l'ocre dans l'acide chlorhydrique, réduisant le chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux au moyen de gaz acide sulfureux, on peut ensuite, après avoir chassé l'acide sulfureux en excès, précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

(1) Bibl. univ. de Genève, LIX, 191.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 457.

OXYDE ANTIMONIQUE DANS DE L'EAU DE PUITS. — M. *Bauer* (1) a trouvé de l'oxyde antimonique en dissolution dans l'eau d'un puits, près de Schüpfheim, dans le canton de Lucerne. Cette eau devient orange par l'hydrogène sulfuré, et précipite du sulfure antimonique lorsqu'on la mélange ensuite avec de l'acide acétique. La présence de l'oxyde antimonique dans une eau de cette nature est un fait très extraordinaire. L'oxyde antimonique ne se précipite pas par l'évaporation, mais reste en dissolution dans la liqueur concentrée, et peut en être précipité par l'hydrogène sulfuré. L'eau contient 1 partie d'oxyde antimonique sur 100,000 parties d'eau. Les autres matières qui sont en dissolution avec lui sont du sulfate sodique, du chlorure sodique, du carbonate sodique, du carbonate calcique, de l'oxyde ferreux, de l'alumine et de l'acide silicique. Les expériences qui ont été décrites ne laissent point entrevoir quelle peut être la nature de la combinaison qui retient l'oxyde antimonique en dissolution. Cette eau offre assez d'intérêt pour mériter de faire l'objet d'une recherche plus approfondie.

CHLORURE BARYTIQUE ET CHLORURE STRONTIQUE DANS UNE EAU MINÉRALE. — M. *Kersten* (2) a analysé l'eau d'un trou de sonde aux environs de Zwikau, qui contient du chlorure barytique et du chlorure strontique. 1000 parties de cette eau contiennent :

Chlorure sodique	14,884
— calcique	6,290
— magnésique	3,123
— potassique	0,180
— barytique	0,031
— strontique	0,040
Carbonate calcique	0,350
Carbonate ferreux	0,151
Carbonate manganeux	0,012
Phosphate calcique	0,024
Acide silicique	0,017
Alumine	0,014
	25,124

Cette eau contient en outre des traces de carbonate magnésique, de brome et d'iode. 100 pouces cubes d'eau renferment 4,12 p. 100 de gaz acide carbonique.

EAU DE MER. — M. *Forchhammer* (3) a fait des recherches sur la com-

(1) Jahrb. für pr. Pharm, x, 3..
(2) Journ. für pr. Chem., xxxv, 257.
(3) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., II, 202.

position de l'eau de mer, et a employé un procédé très ingénieux pour déterminer facilement et avec une grande exactitude la quantité de sel qu'elle contient. Il rend acide, au moyen d'acide nitrique, un volume donné d'eau de mer, et le mélange ensuite avec une dissolution titrée de nitrate argentique. De cette manière, il peut apprécier les plus petites variations dans la quantité de sel contenu dans l'eau de mer.

L'eau de mer la plus riche en sel est, d'après M. *Forchhammer*, celle de la mer Méditerrannée, aux environs de l'île de Malte. Elle renferme 37,177 millièmes de matières solides, dans lesquelles 20,046 millièmes sont du chlore.

La saumure de l'eau de la partie septentrionale de l'Océan atlantique n'est sujette qu'à très peu de variations. L'eau qui a été prise en 1844 et en 1845 au 60°, 61° et 62° de latitude nord, entre le 5° et le 23° longitude à l'ouest de Greenwich, contenait en moyenne 19,45 millièmes de chlore (minimum 19,412, et maximum 19,515) sur 35,591 millièmes de matières solides.

La saumure diminue sensiblement vers les côtes, même près des côtes des petites îles. A Thorshavn, aux îles Fœroe, l'eau de mer ne contient que 18,885 millièmes de chlore. L'eau de la mer du nord ne renferme nulle part 19 millièmes de chlore; entre Bergen et les îles Orkney, elle contient 18,997. Au sud-ouest d'Egersund, elle n'en contient que 18,278. L'eau du Cattégat en renferme encore moins; en 1844, au mois d'août, elle en contenait 11,077, et en hiver, devant Kullen en Scanie, elle n'en contenait que 6,212 millièmes.

Le chlore est l'élément le moins variable de l'eau de mer. L'acide sulfurique, qu'on peut déterminer d'une manière tout aussi simple que le chlore au moyen d'une dissolution titrée de chlorure barytique, présente beaucoup plus de variations. Dans les expériences que l'on a faites sur l'eau de l'Océan atlantique, où les variations du chlore ne portaient que sur les cent millièmes, l'on a trouvé que l'acide sulfurique variait entre 2,289 et 2,436 millièmes. Cette eau contenait entre 0,595 et 0,598 millièmes de chaux, et la magnésie variait entre 2,116 et 2,209 millièmes. L'eau de la mer Méditerranée renferme un peu plus de chaux que l'Océan atlantique, savoir, 0,640 à 0,676; mais la quantité de la magnésie n'augmente pas; ainsi, près de Gibraltar, l'eau en contenait 2,133, et plus avant dans la mer elle en contient encore moins; à Malte 2,074, et à Corfou 1,826.

L'eau de mer qui a été filtrée renferme en dissolution du carbonate et du phosphate calcique, et même un peu d'acide silicique, mais pas au-delà de 0,03 sur 1000 p. d'eau.

En analysant de l'eau de mer prise à des endroits peu profonds, près des côtes, M. *Forchhammer* est arrivé au résultat inattendu, mais con-

stant, que lorsque le fond est de la marne argileuse, c'est-à-dire qu'il contient à la fois du silicate aluminique et du carbonate calcique, l'eau devient plus riche en chaux et plus pauvre en magnésie. Une partie du carbonate calcique est remplacée par la magnésie du sulfate magnésique de l'eau, et il se forme un silicate double de magnésie et d'alumine. Lorsque le fond est formé de coquillages, de craie ou de sable quartzeux, la quantité de la magnésie de l'eau ne change pas. Cette circonstance contribue à restituer à l'eau de mer le carbonate calcique que lui enlèvent les coquillages, et que l'eau de mer ne peut retrouver qu'après la destruction des coquillages lorsque leur poussière a été mélangée avec de l'argile.

Le travail de M. *Forchhammer* a assez avancé l'étude des éléments dissous dans l'eau de mer, pour que d'ici à peu de temps, peut-être, on parvienne à une connaissance exacte des variations quantitatives et de la nature de ces éléments à différents points du globe.

M. *Backs* (1) a analysé l'eau de la mer du Nord, près des bords de Helgoland; il a trouvé sur 1000 parties :

Chlorure sodique	23,58
Chlorure potassique	1,01
Chlorure magnésique	2,77
Sulfate magnésique.	1,99
Sulfate calcique.	1,11
	30,53

La pesanteur spécifique de cette eau était 1,0234 à + 15°. Je rappellerai à cette occasion l'analyse circonstanciée de M. *Clemm*, sur l'eau de la mer du Nord (Rapport 1842, p. 126).

AIR DANS L'EAU DE SOURCE. — M. *Schwendler* (1) a observé un dégagement d'air dans de l'eau de source près de Gœttingue. Ces sources surgissent d'une marne de Keuper, au pied du Muschelkalk, qui s'étend à l'est et à l'ouest de Gœttingue. L'eau en est si abondante qu'elle alimente plusieurs roues d'usines. Dans les bassins que forment ces sources, on voit un dégagement continuel de bulles d'air. L'eau est une eau de source très pure, qui, sur 10,000 parties, renferme 4 1/2 parties d'éléments solides formés de chlorure sodique, de gypse et de carbonate magnésique et calcique.

Cet air est un mélange de nitrogène et d'oxygène; mais l'oxygène, dans plusieurs d'entre elles, s'y trouve en moins grande quantité que dans l'air atmosphérique, c'est-à-dire qu'il ne forme que 8 à 9 p. 100 du mélange, l'une d'elles en renferme jusqu'à 18,8 p. 100.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 185.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 363.

M. *Schwenkler* attribue ce phénomène peu ordinaire, à l'eau atmosphérique qui s'introduit dans les fissures de la montagne, où, par quelque accident dans ces fissures, elle est interceptée par de petites colonnes d'air, comme dans les souffleries catalanes; que cet air se divise en bulles en traversant le gravier de la surface au travers duquel l'eau filtre, et qu'il arrive ainsi au jour mélangé avec l'eau. Cette explication paraît assez probable. Il est plus difficile de rendre compte de la disparition d'une grande partie de l'oxygène. Les sources qui surgissent sur le versant occidental contiennent moins d'oxygène que celles qui sortent sur le versant oriental; mais elles traversent une plus grande étendue de marne, et les carbonates ferreux et manganeux que cette dernière renferme peuvent, en se suroxydant, absorber une quantité notable de l'oxygène de l'air, et fournir, à la place, de l'acide carbonique à l'eau; car le gaz que l'on en dégage sous l'influence de l'ébullition, renferme 76,8 parties de nitrogène et d'oxygène, et 23,2 parties de gaz acide carbonique.

ROCHES. — M. *E. Wolff* (1) a publié un très beau travail analytique sur la composition de plusieurs roches volcaniques, et en particulier sur celle des porphyres; mais il empiète trop directement dans la géologie, et je dois me borner ici à le signaler comme une application de la chimie minéralogique à la géologie. Les parties de ce travail, qui sont d'un intérêt spécial pour la minéralogie, ont été mentionnées dans ce qui précède.

M. *Ebelmen* (2) a communiqué des recherches intéressantes sur les roches délitées, et M. *G. Bischof* (3) a exposé des considérations importantes sur la formation des filons de quartz. Je dois cependant, malgré le rapport qu'elles ont avec la chimie, me borner à attirer l'attention sur elles, parce qu'elles sortent du but de ce Rapport.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 193.
(2) Ann. des Mines, 4[e] sér., VII, 123.
(3) Edinb. new Phil. Journ., XXXVIII, 344, et XXXIX, 125.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Idées sur le groupement moléculaire des combinaisons organiques. — Parmi les différentes opinions qui ont été émises avec quelque succès sur le groupement moléculaire des composés organiques, deux surtout ont contribué à induire la science en erreur et ont été un obstacle au développement et à la recherche de la vérité : ce sont la métalepsie avec ses types chimiques, et la doctrine des acides polybasiques.

Ces deux doctrines offrent, pour certains phénomènes de la chimie organique, une explication superficielle et facile qui, lorsqu'on ne l'envisage pas uniquement comme une dernière ressource pour rendre compte de phénomènes incompris, mais comme une théorie qui met en évidence les relations intimes de ces phénomènes, empêche toute recherche ultérieure de la vérité ; car celui qui l'embrasse par conviction croit avoir saisi une explication claire de l'état rationnel des choses, tandis que l'idée qu'il a conçue est purement empirique. C'est une espèce de croyance scientifique, et, comme toutes les croyances, elle a des apôtres enthousiastes qui la prêchent à tous propos. Les chimistes qui ont été le plus loin sous ce rapport sont MM. *Gerhardt* et *Laurent ;* mais ils tordent et réforment les notions scientifiques d'une manière si différente que *leurs* efforts doivent indubitablement faire naître peu à peu la conviction qu'ils ne sont pas dans la bonne voie. En attendant, la déduction *ab absurdo*, n'est pas le raisonnement auquel il convient le mieux d'avoir recours, quand on peut faire autrement. Laissons par conséquent les enthousiastes aller leur chemin tant qu'ils le pourront, et suivons nous-même une voie plus raisonnable.

Quelques uns des chimistes qui avaient embrassé la métalepsie et ses types avec plus ou moins de conviction, ont déjà commencé à s'apercevoir qu'elle déguise le véritable état des choses sans en rendre compte. Ainsi, dans le Rapport précédent, p. 477, nous avons vu que M. *Cahours* a découvert que, dans la substitution de l'hydrogène par le chlore ou le brome,

certains atomes d'hydrogène sont échangés facilement, d'autres le sont difficilement, et d'autres encore ne peuvent pas être substitués du tout; que par conséquent il doit exister une différence dans la manière dont ces derniers sont renfermés dans la combinaison. Cette expérience est de nature à permettre de pénétrer avec un regard plus subtil à travers le voile que la métalepsie et la théorie des types étendent sur le groupement moléculaire des combinaisons organiques, et, sous ce rapport, il faut en tenir compte à M. *Cahours*.

De son côté, M. *Millon* (1) a exposé quelques vues sur le groupement moléculaire de la nature organique; il a observé que quelques combinaisons organiques présentent une tendance à ne pas obéir immédiatement aux lois de combinaisons auxquelles se soumettent les composés inorganiques. L'on sait en re autres que les combinaisons de l'oxyde éthylique, de l'oxyde méthylique, de l'oxyde amylique, etc., etc., avec des acides, peuvent être mélangées avec des alcalis caustiques, sans que ces derniers s'emparent immédiatement de l'acide, ainsi que cela devrait être si la base était purement inorganique. En second lieu, il a aussi observé que l'hydrogène, de combinaisons formées de carbone et d'hydrogène, se laisse difficilement séparer du carbone quand on traite ces hydrogènes carbonés par des sels métalliques, tandis que l'hydrogène s'oxyde avec la plus grande facilité quand il est combiné avec du soufre, du sélénium et du phosphore.

Ce phénomène est en effet très remarquable. La cause nous est inconnue; il est évident qu'elle doit résider dans quelque circonstance du groupement moléculaire; mais nous ne pouvons pas concevoir quelle peut être cette circonstance. Ce n'est pas seulement l'affinité chimique qui est inactive dans les limites de la température ordinaire, car le courant électrique même n'exerce sur ces combinaisons aucune action tendant à en séparer les éléments. Toutefois ce phénomène n'est pas particulier aux combinaisons organiques; il se présente aussi dans quelques combinaisons inorganiques; telles que les dithyonites, les trithyonates et les tétrathyonates, qui, mélangés avec des acides plus puissants, ne se décomposent qu'à la longue ou avec le secours de la chaleur, et cela doit être dû à une cause semblable.

En se fondant sur l'exemple de l'hydrogène carboné, dont l'hydrogène n'est pas oxydé par des sels métalliques, M. *Millon* croit que la cause de cela est que, dans les combinaisons inorganiques, les atomes sont juxtaposés, tandis que, dans les combinaisons organiques, ils se pénètrent; que c'est le carbone, faisant exception à tous les autres éléments, dont les atomes possèdent la propriété d'être pénétrables, et que c'est pour

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 385.

cela qu'il n'existe aucune combinaison organique qui soit dépourvue de carbone. M. *Millon* ne s'est pas douté, à ce qu'il paraît, que l'idée d'une pénétration est incompatible avec la notion d'atomes, et que cette explication n'est par conséquent qu'une hypothèse illogique.

Voici, selon M. *Millon*, les conséquences de la pénétration du carbone : « Cet élément, associé aux autres éléments, forme avec eux un composé qui n'agit plus par les différentes pièces qui le constituent, mais par leur ensemble ; c'est comme un corps nouveau qui offre ses ressources à la production des êtres organiques. On comprend que, par un abus de cette disposition, quelques chimistes aient été portés à construire une multitude de corps hypothétiques, formés par l'union du carbone avec le nitrogène, l'hydrogène et l'oxygène ; on a donné à ces êtres, imaginaires pour la plupart, le nom de *radicaux*, et on leur a fait ainsi jouer, presque toujours en dépit des réactions, un rôle fort étrange, tandis qu'il eût suffi, dans ces différents cas, de signaler l'union parfaite de plusieurs éléments organiques, et d'indiquer, au gré des phénomènes, leurs tendances générales de combinaison ou de décomposition. Le carbone, ainsi pénétré d'autres éléments, jouit d'une stabilité particulière. La molécule organique s'ouvre à la substitution, mais la permanence se retrouve dans le nombre. »

C'est en se fondant sur cette base, assise sur un sable mouvant, que M. *Millon* a construit une espèce de théorie de types qui ne comprend qu'un nombre très limité de types, dans la supposition que la multitude d'échanges possibles repose sur ce qu'un type persiste, quand même on lui soustrait de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions pour former l'eau, ou du carbone et de l'oxygène dans les proportions pour former l'acide carbonique, ou tous les deux à la fois. M. *Millon* a cité un petit nombre d'exemples ; mais il n'est entré, du reste, dans aucun détail, et je crois que ce que je viens de retracer peut suffire pour permettre de porter un jugement exact sur cette opinion du mode de combinaison des substances organiques.

Pendant un espace de temps assez long, on a avancé un si grand nombre d'opinions, toutes différentes les unes des autres, et que la métalepsie et la théorie des types qui ont eu le plus de succès n'ont pas pu accorder, qu'il serait bien le moment actuellement de convenir au moins de la véritable direction qui peut offrir quelque probabilité pour s'approcher du but qu'on se propose, si toutefois on ne peut pas réussir à l'atteindre.

Il semble tellement évident que l'on ne s'approche pas de ce but en imaginant des relations intimes et les lois qui les régissent, que l'on ne comprendrait pas comment un seul investigateur pourrait aborder une pareille méthode, s'il n'était pas si facile de s'abandonner aux caprices de son imagination, et si séduisant d'éblouir ainsi la multitude qui ne s'in-

quiète pas d'examiner la solidité de l'édifice, et qui, dans son étonnement, rend hommage à ce qu'elle considère comme des saillies hardies du génie.

Mais la vérité doit être recherchée péniblement dans la réalité, et on ne la trouve pas sans soumettre le fruit de ses efforts à un examen sévère et minutieux. Celui qui cherche la vérité en donnant un libre essor à son imagination sera constamment entraîné dans des voies qui n'y conduisent pas.

Pendant longtemps j'ai cherché à attirer l'attention des chimistes sur l'immuabilité des lois qui président aux combinaisons des éléments, et sur ce qu'elles sont applicables à la nature organique aussi bien qu'à la nature inorganique, ce qui du reste n'est contesté que par un très petit nombre de personnes. Quant à la manière dont la nature organique et la nature inorganique se conforment à ces lois, nous savons que certaines circonstances accessoires interviennent, et qu'elles sont beaucoup plus nombreuses dans la nature organique, où souvent même leur mode d'action nous est inconnu, de sorte que les produits des combinaisons offrent une très grande diversité. Mais pour découvrir le mode de combinaison des éléments entre eux, nous devons partir des composés les plus simples de la nature inorganique, et nous appuyer sur ce qui est connu pour chercher l'inconnu. En employant comme guide les lois de combinaison des composés inorganiques, nous découvrons de plus en plus le mode de combinaison des substances organiques. J'ai exposé mes idées sur ce sujet à différents endroits dans plusieurs Rapports antérieurs, et je les ai réunies dans un Mémoire (1) que j'ai communiqué dernièrement à l'Académie des sciences de Stockholm, dans le but de chercher, s'il est possible, à donner en général une direction plus judicieuse aux efforts que l'on fait en vue d'arriver à quelque chose de décisif à cet égard. J'en ferai ici un extrait aussi court que possible.

Lorsqu'on examine le mode de combinaison des substances inorganiques, l'on trouve que l'hydrogène et le nitrogène, ainsi que le carbone et le nitrogène, se combinent ensemble pour former des corps particuliers, l'ammonium et le cyanogène, dont le premier s'unit, comme un métal, avec le mercure, le soufre et l'oxygène, et ces combinaisons avec des sulfides et des acides, exactement comme des sulfures et des oxydes d'un métal alcalin, et dont le second se comporte comme un corps halogène simple, se combinant avec les métaux pour former des sels, et avec l'oxygène pour donner lieu à des acides. Nous avons donc là des exemples de corps composés inorganiques qui jouissent des propriétés de corps élémentaires, c'est-à-dire des modèles de radicaux composés. De là est

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Førhandl., III, 54.

résultée naturellement l'idée de l'existence possible de radicaux composés; or, comme nous possédons des acides aussi bien que des bases qui sont composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, nous avons été conduit à admettre que les acides et les bases dans la nature organique doivent aussi avoir des radicaux, composés de carbone et d'hydrogène, ou de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. Par la suite nous avons en effet réussi, pour certains d'entre eux, à les combiner, non seulement avec l'oxygène, mais aussi avec le soufre, et avec d'autres corps halogènes, de sorte que l'idée de radicaux composés s'est élevée d'une simple probabilité à être une certitude parfaitement bien établie en chimie. Mais pourquoi a-t-on fermé les yeux sur cette certitude? Pourquoi, ainsi que nous venons de le dire à l'égard des idées de M. *Millon*, a-t-on pu envisager cette notion comme imaginaire? C'est évidemment parce que, tout en connaissant un très grand nombre d'oxydes organiques, il n'y en a que très peu dont le radical présente le phénomène de pouvoir être transporté de l'oxygène sur un autre corps élémentaire, et un seul, le cacodyle, qui ait pu être obtenu à l'état isolé. Au lieu de partir d'un état de choses parfaitement démontré, pour chercher les causes qui empêchent d'arriver à une explication également claire pour tous les phénomènes, on a rejeté l'idée qui pouvait servir de guide, et l'on a inventé de nouvelles explications, telles que la métalepsie et la théorie des types de M. *Dumas*, qui ont encore été tordues et faussées d'une manière si étrange par MM. *Gerhardt* et *Laurent;* en voulant chercher à expliquer les phénomènes de combinaison au moyen de ces théories, on a été conduit à des idées complétement fausses sur les véritables relations intimes, qui ont été entourées de cette manière d'un voile impénétrable, même pour les partisans de ces théories.

Si, au contraire, nous dirigeons nos efforts à rechercher la cause qui fait que nous connaissons si peu de radicaux organiques ou composés, nous trouvons immédiatement qu'on ne peut de prime abord envisager comme radical, d'un acide organique, par exemple, tout ce qui n'est pas de l'oxygène, car la composition rationnelle des oxydes organiques offre certaines circonstances dont nous ne pouvons pas encore nous rendre compte. On commettrait une erreur grave si l'on admettait que dans l'acide oxamique, et dans l'acide sulfoxyformylique, le radical de l'acide est formé de la réunion des éléments sauf l'oxygène, comme cela se fait à l'égard de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. Nous savons, en effet, d'après sa préparation, que l'acide oxamique est de l'acide oxalique copulé avec de l'oxamide, et quant à l'acide sulfoxyformylique, nous avons pu arriver à connaître la nature de la copule, parce que la composition de l'acide sulfurique nous est connue; de cette manière nous avons acquis une idée assez exacte sur la composition rationnelle de ces acides.

Mais si dans le second de ces acides le radical de l'acide était composé de carbone et d'hydrogène comme celui de la copule, nous ne pourrions évidemment nous faire aucune idée de sa composition rationnelle.

Le nombre si minime de substances organiques qui ne produisent pas de combinaisons copulées avec l'acide sulfurique, et la connaissance de la multitude d'acides copulés auxquels donnent naissance l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide phosphorique, l'acide arsénique, l'acide oxalique, nous prouvent que les combinaisons copulées sont beaucoup plus nombreuses que nous n'étions portés à le croire il y a un petit nombre d'années, et qu'elles sont infiniment plus répandues dans la nature organique que dans la nature inorganique. Mais lorsque l'acide et la copule renferment à la fois les mêmes éléments, bien que dans des proportions différentes, il est impossible que la composition empirique puisse faire connaître la composition rationnelle ; il faut alors évidemment avoir recours à des faits, semblables à ceux qui ont été mentionnés à la page 49 ; et qui prouvent que l'acide acétique est un acide oxalique copulé. Nous savons en outre que certaines copules, principalement celles qui ne contiennent pas d'oxygène, accompagnent l'acide dans toutes les combinaisons auxquelles le radical de ce dernier donne lieu, en échangeant l'oxygène contre du soufre ou des corps halogènes ; le chlorure élaylico-platineux offre un exemple de ce que l'élayle, lorsqu'on le sépare du chlore au moyen de zinc, reste dans la combinaison avec le radical primitif du chlorure, c'est-à-dire avec le platine. Cette réaction nous permet de comprendre pourquoi l'oxygène de l'acide acétique peut être remplacé par du soufre ou du chlore, comme si le radical de cet acide était $C^4 H^6$; car la copule $C^2 H^6$ reste combinée avec $\not{C} S^3$ ou $\not{C} Cl^3$, comme elle l'était auparavant avec $\not{C} O^3$.

Or si l'acide acétique est un acide oxalique copulé, combien d'autres acides, que nous connaissons, ne doivent pas posséder aussi une composition rationnelle analogue, bien que nous n'ayons pas encore réussi à découvrir l'acide ni la copule.

On pourrait même être porté à croire, d'après cela, que le nombre des acides végétaux non copulés ne doit pas être très considérable, et que les propriétés distinctives de la multitude d'acides végétaux que nous avons appris à connaître, dépendent principalement des différentes copules qu'ils contiennent.

Ces considérations semblent donc prouver qu'il existe des radicaux composés, et qu'une grande partie, pour ne pas dire la majeure partie, des combinaisons organiques est formée d'un oxyde chimiquement actif d'un radical composé, qui est accouplé à un corps chimiquement inactif, un radical composé, ou son oxyde, ou son chlorure, etc., etc., ou même un corps déjà copulé ; mais elles expliquent aussi en même temps pour-

quoi il est si difficile d'isoler les radicaux composés, et d'en avoir une idée claire et précise. Il est vrai que nos connaissances à l'égard des radicaux composés ne sont pas encore fort étendues, et que l'emploi que nous pouvons en faire est encore très limité; mais nous avons du moins appris à connaître le chemin que nous avons à suivre, ce que nous devons chercher à découvrir, et nous avons compris que la théorie des types chimiques et la métalepsie ne peuvent nullement nous conduire à des idées exactes; qu'elles ne sont qu'un prestige, un système d'explications illusoires, qui n'ont d'autre mérite que celui de pouvoir s'adapter à un résultat empirique, qu'elles nous représentent comme un résultat rationnel, en admettant, en dépit de toute possibilité et probabilité mécanique, qu'un équivalent d'un élément qui fait partie d'un type peut être remplacé sans produire un changement notable dans le type, par 2, 3 ou 4 équivalents d'un ou deux autres éléments. Le temps viendra où l'on aura de la peine à comprendre comment des absurdités de cette nature ont pu gagner quelque faveur.

Passons maintenant au phénomène important de la substitution de l'hydrogène par les éléments halogènes ou de ces derniers par l'hydrogène, et nous verrons qu'en laissant de côté ces monstruosités de métalepsie et de types chimiques qu'il a fait naître, il s'offrira à nous avec une clarté et une simplicité inattendues.

Cette substitution s'effectue ou bien dans un oxyde organique non copulé ou bien dans un oxyde combiné avec une copule. Dans le premier cas, le radical de l'oxyde est détruit; il se convertit en un radical moins hydrogéné, combiné à la fois avec du chlore et de l'oxygène, et forme un oxychlorure. Les métamorphoses de l'oxyde éthylique et de l'oxyde picramylique (essence d'amandes amères) sont des exemples connus de cette substitution. Je reviendrai plus bas, à l'occasion de l'oxyde éthylique, sur les métamorphoses auxquelles il donne lieu avec le chlore, et qui se terminent par le chloride oxalique $\text{C}Cl^3$, qui reste comme dernier produit, tandis qu'il se dégage du gaz acide carbonique.

Dans le second cas, lorsque l'oxyde est combiné avec une copule, on ne peut guère supposer que l'hydrogène soit substitué simultanément dans l'oxyde actif et dans la copule. L'un ou l'autre doit se métamorphoser le premier, d'où il résulte, et c'est ce qui a excité l'étonnement des partisans de la métalepsie, que certains atomes d'hydrogène paraissent être combinés au corps organique d'une manière différente que d'autres atomes d'hydrogène. L'expérience que nous avons acquise jusqu'à présent sur ces phénomènes, nous porte à croire que c'est la copule qui éprouve la première la substitution. Si elle est un radical composé, elle se convertit en chlorure d'un radical moins hydrogéné, et la substitution s'effectue graduellement, de sorte qu'à chaque équivalent d'hy-

drogène qui est échangé, il se forme le chlorure d'un nouveau radical, jusqu'à ce qu'il ne reste finalement qu'une combinaison de carbone et de chlore; mais la nouvelle combinaison ne quitte point, pendant le cours de ces métamorphoses, la place ni la fonction de copule, qu'elle conserve invariablement. Si la copule est un oxyde, elle donne naissance, suivant le degré de la substitution, à différents oxychlorures qui conservent aussi leur place. Pendant ce temps, l'oxyde actif, l'acide proprement dit, n'éprouve aucun changement; il conserve la même affinité pour les bases, et produit avec elles des sels qui présentent certaines analogies, mais qui, sous certains points de vue, offrent des différences bien marquées, et qui sont la conséquence de la modification survenue à la composition de la copule. Le phénomène des substitutions a donné lieu à une série d'acides copulés, dans lesquels l'acide est le même pour tous; mais la copule est différente. C'est ce qui a fait naître l'idée de types chimiques. M. *Dumas*, ayant découvert l'acide trichloroxalique, a trouvé qu'on pouvait le considérer comme de l'acide acétique, dans lequel l'hydrogène était remplacé par le même nombre d'équivalents de chlore, jouant le même rôle que l'hydrogène. Il y a beaucoup de vrai dans la manière de voir de M. *Dumas*, car la copule C̶H^3 avait été convertie en C̶Cl^3; mais elle n'exerçait aucune influence sur les propriétés acides de la nouvelle combinaison, et toute l'erreur de cette théorie, qui tombe de plus en plus en désuétude, vient de ce qu'on s'est trompé sur le véritable corps acide. Dès l'origine je me suis empressé de relever cette erreur et de la mettre en évidence (Rapport 1839, p. 356, éd. s.); j'ai indiqué quelle devait être la composition probable de cet acide, qui a été mise actuellement hors de doute, autant que cela peut se faire en chimie, par les expériences de M. *Kolbe*, dont il a été question au commencement de ce Rapport; mais l'on n'a pas accordé la moindre attention à mes observations, ni au commencement, ni plus tard. Maintenant que l'erreur sur laquelle cette théorie a été fondée est évidente pour tout le monde, l'on doit s'attendre à ce que cette dernière tombe avec les bases fausses qui la soutenaient.

Il est clair que, puisque les corps halogènes peuvent être remplacés par un même nombre d'équivalents d'hydrogène, ainsi que M. *Kolbe* l'a montré, p. 49, ces substitutions doivent engendrer des combinaisons en sens inverse. Les exemples de substitution qu'offrent les expériences de M. *Kolbe* sont d'une nature particulièrement décisive, parce que les éléments du corps acide, l'acide dithyonique, ne peuvent en aucune façon être confondus avec ceux de la copule, et qu'il ne peut exister aucune espèce d'incertitude sur la manière rationnelle d'envisager le résultat.

Il arrive souvent dans ces substitutions que la copule est un oxyde qui se convertit en un oxychlorure d'un radical moins hydrogéné, sans qu'il survienne d'autre changement. D'autres fois la substitution ne métamor-

phose que la copule, et l'oxyde actif reste intact, quel que soit le temps pendant lequel on prolonge l'action simultanée du chlore et des rayons solaires. Mais il arrive aussi quelquefois que la substitution s'étend sur l'oxyde actif, et alors le tout perd le caractère décidé d'un acide. C'était dans ces cas-là que M. *Dumas* admettait que le type était détruit. L'on voit par conséquent que cette théorie, telle que M. *Dumas* l'a exposée, laisse entrevoir qu'il avait au fond un pressentiment vague du véritable état des choses; mais, au lieu de se faire jour et d'être développé de manière à offrir une conception intelligible, ce pressentiment a été, au contraire, enfoui sous les productions de l'imagination trop féconde de l'auteur.

Les phénomènes de substitutions offrent sans contredit encore plusieurs circonstances que l'on ne peut pas expliquer d'une manière satisfaisante à l'aide des idées que je viens de développer; mais défions-nous des explications qu'on invente, et laissons venir la vérité avec toute sa clarté par la voie de l'expérience.

Acides polybasiques. — J'arrive maintenant à la théorie des acides polybasiques. L'on sait que M. *Liebig* a imaginé cette théorie pour expliquer la perte d'eau qu'éprouvent à une certaine température les citrates et les tartrates doubles avec l'oxyde antimonique. L'on sait également que j'ai montré par des expériences la véritable cause de cette perte d'eau, et que cette théorie n'est pas applicable aux acides pour lesquels elle a été inventée. Malgré cela, elle a été soutenue et adoptée non seulement par M. *Liebig* et son école, mais encore par d'autres chimistes. Cette théorie ne pouvant plus être appliquée à l'acide citrique ni à l'acide tartrique, on l'a appliquée à d'autres acides, dont on a doublé le poids atomique, et dont les sels acides ont été envisagés comme des sels unibasiques, de sorte que les sels neutres sont devenus des sels bibasiques. Les raisons sur lesquelles on s'appuyait pour déclarer qu'un acide est bibasique étaient en général très peu fondées; ainsi l'on admettait qu'un acide était bibasique lorsqu'il formait un sel acide avec la baryte ou avec l'oxyde argentique, ou bien lorsqu'il donnait lieu à un sel contenant 1/2 atome d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 1/2, 1 1/2, 2 1/2, etc., etc., atomes d'eau de cristallisation. C'est une supposition bien arbitraire que de déclarer un acide bibasique, parce qu'il produit un sel acide avec une certaine base qui donne rarement lieu à des sels acides. D'après cela, l'acide sulfurique devrait être rangé en première ligne parmi les acides bibasiques, bien qu'il n'ait jamais été considéré comme tel; quant aux combinaisons de 2 atomes de sel avec 1, 3 et 5 atomes d'eau de cristallisation, elles ne présentent que des proportions fort ordinaires. M. *Fresenius* (1) a soumis les différentes

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 237.

causes qui peuvent faire envisager un acide comme polybasique à un examen profond, mais sans prétentions, et il a montré qu'elles ne sont pas de nature à permettre d'en tirer une conclusion quelque peu satisfaisante.

Je n'ai nullement l'intention de nier l'existence d'acides qui saturent 2 ou même 3 atomes de base. L'on savait bien longtemps avant de connaître la théorie de M. *Liebig* que les acides arsénique, phosphorique, stéarique et d'autres, forment avec 1 atome de base un sel acide, tandis que dans le sel neutre ils sont combinés avec 2 atomes de base, et que si la base est un alcali, le sel neutre a même une réaction alcaline. Nous ne connaissons pas la cause de ce phénomène. L'acide sulfo-succinique produit, avec 2 atomes de base, un sel qui est faiblement acide, et avec 3 atomes de base un sel neutre. Mais cet acide n'est pas pour cela tribasique, ainsi que M. *Liebig* le suppose. Il est composé de 3 atomes d'acide, dont deux sont de l'acide sulfurique, et dont le troisième est un acide organique, $C^8H^6O^5$; lorsque les deux atomes d'acide sulfurique sont saturés, l'on a un sel auquel l'acide organique non saturé communique une réaction acide, et si celui-ci est aussi saturé, on a un sel tribasique neutre. Cependant, dans ce cas-ci, il est bien évident que chaque atome d'acide ne sature qu'un atome de base. Nous possédons plusieurs acides sulfuriques copulés qui sont composés de 2 atomes d'acide et de 1 atome de copule, et qui seraient donc aussi des acides bibasiques. Les acides tribasiques complétement inorganiques qui ont été décrits, p. 52 et suivantes, sous le nom d'acides sulfonitreux, offrent exactement les mêmes circonstances, et nous apprendrons plus bas à connaître un autre exemple de ce genre dans l'acide chélidonique, qui est fort intéressant.

Je rappellerai encore à cette occasion que, dans le Rapport 1839, p. 334, éd. s., je suis entré dans beaucoup de détails sur l'existence des combinaisons copulées, qui alors n'avaient pas encore été désignées par une dénomination particulière, et que j'ai cherché à mettre en évidence l'influence que ce genre de combinaison doit exercer sur la manière d'envisager la composition rationnelle des substances organiques comme pouvant conduire à une interprétation plus exacte de l'idée d'acides polybasiques, qui venaient d'être introduits dans la science. Mais les réflexions que j'ai faites à cette époque n'ont pas excité la moindre attention, de sorte que, dans l'intérêt de la science, j'ai cru devoir les exposer ici une seconde fois.

DÉGAGEMENT D'OXYGÈNE PAR LES PLANTES VIVANTES. — Dans le Rapport précédent, p. 242, j'ai mentionné des expériences de M. *Schultz* qui semblaient prouver que les plantes vertes dégagent de l'oxygène sous l'influence de la lumière solaire, lorsqu'on les entoure de dissolutions de certains corps, autres que l'acide carbonique, et celles de M. *Boussingault*,

qui mettent en doute l'exactitude de cette observation. M. *Griseback* (1) et M. *Grischow* (2) ont fait des expériences semblables, et sont aussi arrivés à un résultat négatif. M. *Grischow* a en outre réfuté les données de M. *Draper* (Rapport 1844, p. 190) sur la faculté des feuilles fraîches de dégager du gaz acide carbonique du carbonate potassique, sous l'influence de la lumière solaire.

Dégagement d'acide carbonique par des plantes vivantes. — M. *Hoffman* (3) a montré par des expériences que les champignons dégagent dans l'air de l'acide carbonique, soit à la lumière solaire, soit dans l'obscurité. Quelques espèces de hypnum, malgré leur couleur verte, dégagent aussi de l'acide carbonique, mais en moins grande quantité que les champignons. Il est porté à croire, d'après cela, que la couleur verte de ces mousses est d'une nature différente de la chlorophylle ordinaire. Il a également constaté un dégagement d'acide carbonique dans l'euphorbe, le péplos, l'ortie et l'endive, mais plus faible à la lumière solaire que dans l'obscurité.

Maturation des fruits. — M. *Frémy* (4) a fait sur la maturation des fruits charnus et juteux différentes expériences, dont je retracerai les résultats principaux :

1° La maturation d'un fruit charnu est immédiatement interrompue lorsqu'on le recouvre d'une couche de vernis, qui empêche le contact de l'air et l'évaporation.

2° Pendant la maturation, l'oxygène de l'air est converti en acide carbonique.

3° L'air qui est renfermé dans les fruits avant la maturité est en général un mélange d'acide carbonique et de nitrogène ; l'oxygène ne s'y trouve pas en quantité appréciable, mais il fait partie de l'air contenu dans les fruits qui sont très éloignés de la maturité.

4° L'acide tartrique qui se trouve dans les raisins n'est pas le résultat d'une métamorphose d'un autre acide, car il s'y trouve déjà à l'époque de leur premier développement.

5° Si pendant la maturation on arrose un arbre fruitier avec une dissolution faible de carbonate potassique, la maturation continue, le fruit acquiert la couleur et l'odeur qui lui sont particulières, mais il ne s'y forme point de sucre, parce que l'acide libre, qui détermine dans le fruit la formation du sucre, est saturé trop tôt par l'alcali.

6° Dans le fruit mûr, l'acide libre n'est pas détruit, mais il est combiné avec un alcali ou avec de la chaux.

(1) Pogg. Ann., LXIV, 630.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 163.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 242.
(4) Journ. für pr. Chem., XXXV, 469.



7° Les modifications qu'éprouvent les fruits après la séparation de l'arbre sont dues principalement à l'influence de l'oxygène de l'air.

Les expériences de M. *Frémy* ont aussi montré que des matières nitrogénées animales ou végétales exercent une certaine influence sur la composition des sels végétaux, et qu'elles détruisent l'acide, tandis que la base se combine avec de l'acide carbonique. Ceci explique pourquoi l'on trouve du carbonate calcique dans des plantes, et d'où vient l'alcali qui sature l'acide libre pendant la maturation des fruits.

OXALATE CALCIQUE DANS LES PLANTES. — M. *Bayley* (1) s'est assuré que les cellules de l'écorce, du bois et des feuilles de la majeure partie des plantes, renferment des cristaux microscopiques qui sont de l'oxalate calcique. Il n'a cependant pas pu en trouver dans les composées, les labiées, les graminées, les fougères, les mousses et les algues. Dans les pommes de terre et les oignons, il a trouvé d'autres cristaux microscopiques qui paraissent être du phosphate calcique.

SOUFRE DANS DES PLANTES. — M. *Vogel* jun. (2) a fait de nouvelles recherches (comp. Rapp. 1843, p. 178) sur l'origine du soufre dans les crucifères. Il a semé du cresson dans du verre pilé, dans lequel on ne pouvait pas découvrir trace de sulfure ou de sulfate, et l'a arrosé avec de l'eau exempte de soufre. L'air dans lequel se développaient les plantes a été de temps à autre examiné avec du sulfate cuivrique, et n'a jamais présenté trace d'hydrogène sulfuré. Au bout de quelques mois il a récolté le cresson portant des graines mûres et susceptibles de germer ; ces graines, après avoir été séchées, ont été brûlées dans un mélange de carbonate potassique et de salpêtre, et ont fourni une quantité de soufre deux fois plus considérable que celle qui était contenue dans un poids de graines de cresson égal à celui qui avait été semé. D'un autre côté, il a trouvé que le cresson qui croît dans du terreau de jardin et à l'air libre est beaucoup plus touffu, qu'il mûrit plus rapidement, et qu'il contient 4 à 5 fois plus de soufre que n'en contenaient les graines qui avaient été semées. Le cresson qui s'était développé dans du verre pilé ne contenait que 0,63 p. 100 de soufre, tandis que celui qui avait crû dans du terreau de jardin en contenait jusqu'à 1,34 p. 100. On peut interpréter ces résultats de deux manières différentes : ou bien le soufre n'est pas un corps simple, et il est élaboré par les opérations chimiques qui s'effectuent dans la plante, ou bien les expériences ont fourni quelque source de soufre qu'on n'a pas été à même de découvrir. M. *Vogel* croit que la seconde interprétation est la plus probable ; toutefois il est du plus haut intérêt de poursuivre ces

(1) Bibl. univ. de Genève, LVI, 388.
(2) L'Institut, n° 602, p. 247.

recherches pour qu'on arrive enfin à découvrir cette origine dissimulée du soufre.

TERRE ARABLE. — M. *Phillips* (1) a fait quelques analyses de terre arable, et a trouvé qu'une partie du fer contenu dans la terre s'y trouve toujours à l'état d'oxyde ferreux combiné ordinairement avec des acides humiques, et que l'oxyde ferreux n'exerce point une action nuisible sur les végétaux, ainsi qu'on l'avait supposé.

M. *Baumhauer* (2) a aussi fait des analyses très soignées de terres arables, de marnes et de tufs. Je ne reproduirai pas ici le détail de ces analyses, parce qu'elles sont plutôt du ressort de l'agriculture.

NITROGÈNE DES ALIMENTS. — MM. *Kemp* et *Schlossberger* (3) ont fait des recherches sur la quantité de nitrogène contenue dans les matières animales et végétales qui servent d'aliments, dans le but de déterminer leur valeur alimentaire, d'après la quantité qu'elles en contiennent; mais je dois renvoyer pour les détails au Mémoire original.

ACIDE CYANHYDRIQUE PRODUIT PAR L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR DES SUBSTANCES NON NITROGÉNÉES. — M. *Sobrero* (4) a communiqué quelques observations qui confirment la production d'acide cyanhydrique par l'action décomposante de l'acide nitrique sur les substances végétales non nitrogénées, qui donnent lieu à de l'acide cyanhydrique parmi les produits volatils. Lorsqu'on prépare le nitrite éthylique, d'après la méthode de M. *Liebig*, en faisant passer des vapeurs nitreuses dans de l'alcool faible, on obtient toujours et de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, qu'on peut extraire de l'éther au moyen d'eau pure. Quand on fait passer des vapeurs de nitrite éthylique, ou bien un mélange de gaz oxyde nitrique et de vapeur d'éther, ou d'essence de térébenthine à travers un tube de porcelaine porté à l'incandescence, il se forme de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Les résines, les huiles grasses, le sucre, et beaucoup d'autres substances produisent, par la distillation avec de l'acide nitrique, une quantité notable d'acide cyanhydrique, surtout vers la fin de l'opération.

ACIDES VÉGÉTAUX. — ACIDES AMIDIQUES. — A l'époque de la découverte de l'acide oxamique, Rapport 1842, page 46, j'ai montré que cet acide est de l'acide oxalique copulé avec de l'oxamide. Depuis lors nous avons appris à connaître d'autres acides qui peuvent se combiner par accouplement avec leur amide, et former un composé qui se combine avec des bases pour former des sels particuliers. Dans le Rapport précédent, page 268, j'ai fait observer à l'égard d'une combinaison découverte par

(1) Phil. Mag., XXVI, 437.
(2) Scheikundige Onderzœckingen, etc., etc., II, 435.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 78.
(4) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 16.

M. *Fehling*, qu'elle est un sel formé d'acide succinique copulé avec son amide.

M. *Laurent* (1) s'est occupé spécialement de ce genre de combinaison, et a découvert plusieurs autres acides qui offrent le même phénomène. Je propose de les désigner en bloc par le nom d'*acides amidiques*, qui rappelle à l'acide oxamique ou oxamidique, le premier de ces acides qui ait été découvert.

D'après M. *Laurent*, ces acides se forment presque toujours lorsqu'un acide anhydre se combine avec l'ammoniaque. La combinaison a l'aspect d'un sel ammoniacal neutre, et en possède exactement la composition; mais pour lui donner naissance, 2 atomes de l'acide anhydre se combinent avec 2 équivalents d'ammoniaque, dont l'un se décompose et se convertit en amidogène, en vertu de 2 atomes d'hydrogène qui se combinent avec 1 atome d'oxygène, de l'un des atomes de l'acide, pour former avec l'autre équivalent d'ammoniaque de l'oxyde ammonique. L'atome de l'acide, qui a perdu 1 atome d'oxygène, se combine avec l'acide, et forme ensuite avec l'autre atome d'acide une combinaison copulée qui est saturée par l'équivalent d'oxyde ammonique nouvellement formé. Le nouveau sel a donc précisément la même composition empirique que 2 atomes de sel ammoniacal anhydre de l'acide organique. Toute cette explication ne serait toutefois qu'une pure hypothèse, si les réactions ne la confirmaient pas pleinement. Lorsqu'on mélange le nouveau sel avec un alcali, il dégage de l'ammoniaque; mais la quantité d'ammoniaque qui se dégage ne correspond qu'à la moitié de celle que l'acide a absorbé, l'autre moitié reste dans le sel potassique ou sodique, qui possède ensuite toutes les propriétés d'un acide amidique. Une preuve de ce que ce sel ne contient ni ammoniaque ni oxyde ammonique, c'est que le chlorure platinique ne produit point de chlorure platinico-ammonique dans la dissolution du sel sodique. Cette réaction lève tous les doutes qui pourraient exister sur l'exactitude de cette manière d'envisager ces combinaisons.

Il n'est pas toujours très facile de produire une combinaison de l'acide anhydre avec le gaz ammoniac sec; mais M. *Laurent* a trouvé que l'on réussit sans aucune difficulté, lorsqu'on dissout l'acide dans de l'alcool anhydre, ou bien simplement lorsqu'on humecte l'acide pulvérisé avec de l'alcool anhydre, et qu'on l'expose ainsi à l'action du gaz ammoniac jusqu'à refus complet.

Même les combinaisons éthyliques de ces acides produisent tantôt seulement l'amide de l'acide, tantôt un amidate ammonique, lorsqu'on mélange leurs dissolutions alcooliques avec de l'ammoniaque; mais la réaction exige cependant un temps un peu plus long.

(1) Comptes-rendus mensuels, avril et mai 1845, p. 143.

Les expériences de M. *Laurent* ont jeté une grande clarté sur ces combinaisons. Il a examiné plus spécialement les acides amidiques de l'acide tartrique, de l'acide lactique et de l'acide camphorique.

ACIDE TARTRAMIDIQUE. — Pour le préparer, on arrose de l'acide tartrique anhydre avec un peu d'alcool, et on l'expose à un courant de gaz ammoniac. Quand l'acide est saturé, on a deux couches de liquides, dont la couche supérieure est de l'alcool, et dont le liquide inférieur est une dissolution de tartramidate ammonique. Ce sel est insoluble dans l'alcool, mais il est doué d'une si grande solubilité dans l'eau, qu'il en est précipité sous forme liquide par l'alcool. Dans l'exsiccateur, il se dessèche en une masse cristalline confuse. Il est composé de $N H^4 \overline{Tr} + N H^2 C^4 H^4 O^4$. La dissolution aqueuse de ce sel ne produit pas de précipité dans une dissolution de chlorure calcique; mais si l'on ajoute de l'alcool, il se forme un précipité qui s'agglutine sous l'influence de la chaleur. Il paraîtrait, d'après cela, que M. *Laurent* n'a pas réussi à préparer un sel complétement exempt de tartralate.

ACIDE LACTAMIDIQUE. — Dans le Rapport précédent, page 459, nous avons vu que, d'après les expériences de M. *Pelouze*, l'acide lactique anhydre se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque sèche pour former $N H^3 + C^6 H^{10} O^5$. M. *Laurent* a prouvé que cette combinaison est le lactamidate ammonique, $N H^4 C^6 H^{10} O^5 + N H^2 C^6 H^{10} O^4$, et que si, après l'avoir dissoute dans l'eau, on laisse évaporer l'ammoniaque libre en excès, le chlorure platinique y produit ensuite un précipité de chlorure platinico-ammonique, correspondant seulement à la moitié de l'ammoniaque qui s'était combinée avec l'acide, tandis qu'il reste dans la dissolution l'acide lactamidique avec le chlorure platinique en excès. Si l'on fait bouillir cette dissolution, l'acide lactamidique se détruit peu à peu, et donne naissance à de l'ammonium, qui se précipite au fur et à mesure sous la forme de chlorure platinico-ammonique.

On ne peut pas évaporer le lactamidate ammonique à l'aide de la chaleur sans le décomposer; la liqueur dépose ensuite la lactamide pendant le refroidissement.

ACIDE CAMPHAMIDIQUE. — M. *Laurent* a trouvé que, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac, jusqu'à saturation, dans une dissolution chaude d'acide camphorique anhydre dans l'alcool anhydre, on obtient du camphamidate ammonique $= N H^4 C^{10} H^{14} O^3 + N H^2 C^{10} H^{14} O^2$. Si, après avoir chassé l'alcool par l'évaporation, on dissout le sel dans beaucoup d'eau, et qu'on le mélange avec de l'acide chlorhydrique de manière à sursaturer légèrement l'oxide ammonique, la dissolution dépose par l'évaporation, à une douce chaleur, des cristaux d'acide camphamidique, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool aqueux. On obtient par l'évaporation spontanée des cristaux plus grands.

Quand, pour séparer l'acide, on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution concentrée de ce sel, l'acide se dépose sous forme d'une masse épaisse et poisseuse qui ne durcit qu'à la longue, mais qu'on peut obtenir à l'état cristallisé en la dissolvant dans de l'alcool mélangé avec de l'eau.

L'acide camphamidique cristallise en grands prismes rectangulaires droits, terminés par deux faces faisant un angle de 114°,30, et dont les arêtes latérales sont remplacées par des faces étroites qui se prolongent sur les arêtes du biseau. Ces cristaux sont incolores et transparents; ils fondent quand on les chauffe, le liquide dépose par le refroidissement des cristaux rhomboédriques, et la partie qui ne cristallise pas et qui a éprouvé une modification prend un aspect vitreux en se solidifiant. L'acide camphamidique affecte aussi la forme rhomboédrique lorsqu'on refroidit rapidement une goutte de la dissolution saturée à chaud; mais si l'on examine les cristaux à l'aide du microscope, on voit disparaître les angles aigus du rhomboèdre et ce dernier s'allonger dans cette direction. L'acide est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, et très soluble dans l'alcool.

Les cristaux, dont il a été question, sont de l'acide camphamidique hydraté $= \dot{H}C^{10}H^{14}O^{3} + NH^{2}C^{10}H^{14}O^{2}$.

M. *Malaguti*, qui a préparé le premier le camphamidate ammonique, mais qui l'avait confondu avec le camphorate ammoniacal anhydre, avait trouvé que les sels qu'il produit par double décomposition se comportent d'une manière différente de ceux que produit le camphorate ammonique, ce qui l'avait porté à croire que l'acide camphorique anhydre donnait lieu à des sels différents de ceux de l'acide hydraté. M. *Laurent* a prouvé que ces sels sont des camphamidates.

Le *sel ammonique* s'obtient en dissolvant l'acide anhydre dans de l'ammoniaque caustique ou carbonatée en dissolution dans l'alcool ou dans l'eau, et reste, après l'évaporation, sous forme d'un sirop épais; au bout de quelques jours, il se prend en masse cristalline blanche, douée d'une saveur faiblement amère et acide, qui contient 1 at. d'eau de cristallisation, et qui est isomère avec 2 at. de camphorate ammonique anhydre. Elle fond à 100°, et est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels *plombique* et *argentique* sont tous les deux solubles dans l'eau bouillante, et s'en déposent à l'état cristallisé.

CAMPHIMIDE. — Quand on fond le sel ammonique et qu'on le maintient à une température de 150° à 160°, tant qu'il perd de l'eau et de l'ammoniaque, on obtient ensuite, après le refroidissement, une masse vitreuse transparente qui est la *camphimide* $= NH + 2C^{10}H^{14}O^{2}$. Cette masse est sublimable et se dépose à l'état pulvérulent, mais à l'aide du microscope on aperçoit des figures cristallines offrant la forme des feuilles de fougères. La dissolution alcoolique chaude dépose par le refroidisse-

ment rapide des amas de petits cristaux groupés en feuilles de fougères; mais quand le refroidissement est lent, la dissolution dépose des lames hexagones. Lorsqu'on évapore cette dernière à l'aide de la chaleur, elle laisse une masse transparente et gommeuse qui, au bout de vingt-quatre heures, devient opaque et verruqueuse. Quand on la fait bouillir avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. La camphimide se dissout dans l'acide sulfurique concentré tiède, et en est précipitée par l'eau en masse cristalline qui, à l'aide du microscope, paraît formée de petits groupes de six pyramides aiguës assemblées symétriquement. Le sel ammonique lui donne naissance en vertu de la réaction suivante : l'oxyde ammonique se décompose en eau et ammoniaque qui s'échappent, et 1 équivalent d'hydrogène de l'amidogène enlève 1 at. d'oxygène de l'acide, de sorte qu'il reste $\text{N}\!\!\!-\!\text{H} + 2C^{10}H^{14}O^2$. On a en général admis, relativement à ces imidogènes, que le dernier équivalent d'hydrogène qui sort de la combinaison est fourni par l'amidogène, et par conséquent qu'il se forme le corps problématique $\text{N}\!\!\!-\!\text{H}$, qu'on a désigné par *imidogène*. Peut-être est-ce la vérité; mais il est évident que l'hydrogène peut aussi provenir de l'acide lui-même et donner lieu ainsi à une amide d'un radical moins hydrogéné, par exemple ici, à $\text{N}\!\!\!-\!\text{H}^2 + C^{10}H^{12}O^2$.

L'on arrivera sans aucun doute plus tard à découvrir certaines circonstances qui décideront laquelle de ces deux suppositions est la plus exacte. En attendant, nous savons que la succinimide, qui a fait naître l'idée des imides, est composée de $\text{N}\!\!\!-\!\text{H}^2 + C^8H^6O^4$, c'est-à-dire qu'elle est l'amide de l'acide qui, dans l'acide sulfo-succinique, est la copule de l'acide sulfurique. La camphimide s'obtient aussi par la fusion de l'acide camphamidique, qui perd l'eau basique ainsi qu'un atome d'eau nouvellement formé.

ACIDE FORMIQUE. — M. *Anthon* (1) a fait observer que les lignites des mines de lignites des environs de Bilin ont un penchant particulier à donner naissance à de l'acide formique par la décomposition qu'ils éprouvent sous l'influence de l'air.

SURIODIDE FORMYLIQUE. — M. *Filhol* (2) a indiqué la méthode suivante comme la plus avantageuse pour préparer le suriodide formylique; sur 100 p. d'iode employé, elle fournit 42 à 45 p. de suriodide formylique. On dissout 2 p. de carbonate sodique cristallisé dans 10 p. d'eau; on ajoute 1 p. d'alcool, on porte le mélange à 60° ou 80°, puis on y jette peu à peu une partie d'iode. Quand l'iode est en entier dissous et que la liqueur est redevenue incolore, le suriodide commence à se précipiter dans la liqueur chaude; on le sépare par le filtre, on chauffe de nouveau la liqueur à la

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXVIII, 105.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 267.

même température, on y dissout 2 p. de carbonate sodique, et on la mélange ensuite avec 1 p. d'alcool. Cela posé, on y fait passer un courant de chlore rapide en agitant continuellement. L'iodure sodique en est décomposé et forme du chlorure sodique et de l'iode libre qui réagit sur l'alcool de la liqueur et produit du suriodide en abondance, tandis que la liqueur reste colorée par un peu d'iode en excès. Lorsqu'on a une certaine quantité de suriodide, on le recueille sur un filtre, et l'on peut de nouveau mélanger la liqueur avec du carbonate sodique et de l'alcool, et y faire passer un courant de chlore qui produit encore une nouvelle portion de suriodide.

L'eau mère qu'on recueille après la dernière filtration contient encore plus de la moitié de l'iode employé, qu'on précipite par un excès d'acide nitrique pour le conserver ensuite.

M. *Filhol* a remarqué qu'un trop grand excès d'iode empêche la formation du suriodide, mais que ce dernier commence à se former quand on diminue la quantité d'iode libre par l'addition d'un alcali.

M. *Millon* (1) a observé que le suriodide formylique peut aussi être engendré par toute espèce de sucres, la gomme, la dextrine, et par quelques corps analogues à la protéine, lorsqu'on ajoute de petites quantités de ces substances à une dissolution de bicarbonate potassique mélangée avec un poids équivalent d'iode. L'alcool est toutefois préférable à cause de la grande quantité de suriodide qu'il fournit.

ACIDE CITRIQUE; SES MÉTAMORPHOSES PAR LES CORPS HALOGÈNES. — M. *Plantamour* (2) a étudié les métamorphoses que le chlore fait éprouver à l'acide citrique. Le chlore gazeux n'est absorbé que très lentement par une dissolution concentrée d'acide citrique; mais l'action directe de la lumière solaire accélère un peu l'absorption. Il ne se dégage point d'acide carbonique, mais il se sépare peu à peu un corps oléagineux pesant qui se rassemble au fond de la dissolution. Cette réaction est toutefois si lente, qu'il faut employer un très grand flacon dans lequel on introduit une couche de quelques lignes de hauteur de la dissolution d'acide citrique, et qu'on expose plein de chlore aux rayons du soleil.

L'huile qui se forme, après avoir été séparée et distillée, est incolore; elle a une saveur douceâtre, mais brûlante, et une odeur particulière extrêmement irritante. La pesanteur spécifique de cette huile est 1,75 à 10°; elle ne se fige pas à 0°, et bout entre 200° et 201°. Elle ne rougit pas le papier de tournesol immédiatement, mais seulement quelque temps après, et produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît au bout de quelques heures.

(1) Chem. Gazette, n° 75, p. 489.
(2) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 64.

La composition empirique de cette huile s'accorde bien avec la formule $C^8Cl^{16}O^3$. Quant à la composition rationnelle, il est probable, d'après la décomposition que l'huile éprouve par la potasse caustique, qu'elle doit être exprimée par la formule $(\text{GGl}^2 + \dddot{\text{G}}) + 2\text{GGl}^3$, qui représente 1 at. d'un acide oxalique anhydre copulé (que nous apprendrons à connaître plus bas) combiné avec 2 at. de chloride oxalique. Lorsqu'on agite cette huile avec de l'eau et qu'on l'expose ensuite à une température inférieure à + 6°, elle se prend en cristaux lamelleux transparents qui sont composés de $3\dot{H} + C^8Cl^{16}O^3$. Ces cristaux fondent à + 15° environ, et l'eau s'échappe ensuite plus rapidement que l'huile qui reste seule.

Quand, au contraire, on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de citrate sodique, on obtient d'autres produits qui résultent de l'action simultanée du chlore et de l'oxygène, que le chlore sépare du sodium en se combinant avec lui pour former du chlorure sodique. La réaction est cependant assez lente, même à la lumière solaire; mais, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique. La liqueur devient laiteuse, en vertu de la formation d'un corps oléagineux, qui se rassemble peu à peu sous forme de gouttes et gagne le fond de la dissolution, tandis que cette dernière dépose un sel sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles. Ce sel est du bicitrate sodique.

Le corps oléagineux qui se forme au premier moment a une odeur éthérée douceâtre, qui rappelle le surchloride formylique; mais cette odeur disparaît peu à peu, et fait place à une autre odeur excessivement âcre et irritante. L'action du chlore se ralentit à mesure de plus en plus.

Le corps oléagineux est un mélange de plusieurs corps distincts. Lorsqu'après avoir été lavé avec de l'eau on le soumet à la distillation, il entre en ébullition entre + 60° et 66°, et le produit qui passe est du surchloride formylique (chloroforme); quand ce corps a cessé de distiller, l'ébullition s'arrête, et ne recommence ensuite qu'entre 188° et 190°; à cette température, on obtient un autre corps qui passe à la distillation jusqu'à ce que la température s'élève de nouveau. Enfin, à 200°, il passe un troisième corps oléagineux, et il ne reste dans la cornue qu'un faible résidu brun.

Le produit intermédiaire, ayant été soumis à une nouvelle distillation, possède les propriétés suivantes : C'est une huile volatile, très fluide et incolore, dont l'odeur est piquante et irritante au plus haut degré, et qui provoque les larmes et une douleur cuisante dans les yeux; la saveur en est brûlante; la pesanteur spécifique est 1,66 à 15°,5. Elle entre en ébullition et bout d'une manière constante à + 190°. Après avoir été récemment distillée, elle fume à l'air, en vertu d'un peu d'acide chlorhydrique qu'on peut enlever facilement en plaçant l'huile dans un flacon ouvert sous la cloche de la pompe pneumatique avec un vase contenant de la chaux

caustique. La formule empirique de cette huile est $C^5Cl^8O^2$. Pour le moment, on ne peut pas encore se faire une idée de sa composition rationnelle, parce que les produits de métamorphose auxquels elle donne lieu avec la potasse n'ont pas encore été étudiés, et que ce sont les seuls qui puissent donner quelques indications à cet égard.

Cette huile ne se combine pas avec l'eau.

ACIDE BICHLOROXALIQUE. — Cette huile, ainsi que la précédente, est décomposée par une dissolution alcoolique de potasse, et donne lieu à un acide nouveau qui a une composition particulière. Lorsqu'on verse l'huile dans une dissolution alcoolique de potasse moyennement concentrée, elle s'y dissout avec production de chaleur, produit du chlorure potassique qui se dépose, et la dissolution claire dépose ensuite, pendant le refroidissement, des écailles satinées du nouveau sel. Lorsque la dissolution potassique est très concentrée, chaque goutte d'huile qu'on y verse produit un bruit et une petite explosion semblable à celle que produit un métal fondu qu'on verse dans l'eau, et le mélange prend la consistance de savon. On dessèche ensuite la masse saline, on la dissout à l'aide de l'ébullition dans de l'alcool très concentré qui dépose le nouveau sel pendant le refroidissement en écailles nacrées, qu'il faut encore soumettre à une couple de cristallisations pour les priver entièrement de chlorure potassique.

Ce sel est composé de $\dot{K} + C^4\,Cl^4\,O^3$, c'est-à-dire qu'il renferme les éléments du succinate potassique, dans lequel l'hydrogène est remplacé par le même nombre d'équivalents de chlore. Il est évident que la composition rationnelle de l'acide est $\bar{C}\,\bar{C}l^2 + \dddot{\bar{C}}$, c'est-à-dire un atome d'acide oxalique copulé avec un atome de chloride oxalique. Conformément aux idées que j'ai émises à la page 85, cet acide doit être appelé *acide bichloroxalique*. D'après les expériences de M. *Plantamour*, il résulte de la réaction de 9 atomes de potasse sur 1 atome de $C^8Cl^{16}O^3$, qui donne naissance à 1 atome de $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \bar{C}\bar{C}l^2$, 2 atomes de $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}}$ et 6 atomes de $K\bar{C}l$.

Jusqu'à présent on n'a pas encore eu le temps de l'étudier à l'état isolé. Le sel potassique est très soluble dans l'eau, et ne peut presque pas être obtenu à l'état cristallisé dans ce véhicule; il grimpe le long des parois et se réduit, par la dessiccation, en croûtes amorphes qui ont une cassure cristalline. Le sel argentique qu'on obtient par double décomposition est très peu stable, et ne tarde pas à recouvrir le vase, même à froid, d'une surface métallique miroitante.

M. *Plantamour* n'a pas encore étudié le troisième corps huileux, qui distille vers la fin à 200°; mais il est porté à croire qu'il est un mélange de celui dont il vient d'être question avec l'huile qu'on obtient en traitant l'acide citrique libre par le chlore.

ACIDE ÉLAYLOXALIQUE. — La liqueur dans laquelle s'est déposée l'huile après le traitement du citrate sodique par le chlore renferme encore d'autres produits de décomposition remarquables de l'acide citrique. Quand on concentre cette liqueur par la distillation, la liqueur qui passe est acide et entraîne en même temps un peu d'huile. On arrête la distillation quand le produit qui passe n'est plus acide ; la liqueur distillée est incolore ; mais si l'on ajoute du carbonate sodique de manière à la saturer, il s'en sépare encore une petite quantité d'huile, et elle devient brunâtre. Par l'évaporation, on obtient en premier lieu des cristaux de chlorure sodique, provenant de l'acide chlorhydrique libre, qui a passé à la distillation, et ensuite il se dépose un autre sel dont l'acide est combustible, et qui est difficile à séparer complétement du chlorure sodique. Pour se faire une idée de la composition de cet acide, M. *Plantamour* a eu recours à l'expédient suivant : Il a mélangé la dissolution aqueuse de ce sel avec de petites portions de nitrate argentique, jusqu'à ce que le précipité de chlorure argentique contînt aussi une petite quantité du sel argentique du nouvel acide ; alors il a filtré et précipité la liqueur avec du nitrate argentique neutre.

Le nouveau sel argentique est un précipité blanc très sensible à la chaleur et à la lumière ; il faut le laver dans l'obscurité, ensuite l'exprimer fortement dans du papier joseph, et achever de le sécher à l'obscurité, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. D'après l'analyse, ce sel est composé de $\dot{Ag} + C^4H^4O^3$, formule qui exprime exactement la composition du succinate argentique, avec lequel il est par conséquent isomère ; mais il en diffère considérablement par ses propriétés. Cet acide doit être envisagé comme de l'acide bichloroxalique dans lequel le chlore est remplacé par un même nombre d'équivalents d'hydrogène, et peut être appelé *acide élayloxalique*, car il renferme 1 atome d'acide oxalique copulé avec 2 atomes d'élayle $= CH^2 + \dddot{C}$.

Ce nouvel acide n'est pas le seul qui se trouve dans la liqueur dans laquelle s'est déposé son sel sodique. Quand on continue à évaporer, il se dépose un autre sel sodique, en lamelles nacrées, qui n'a pas encore été examiné.

Le résidu brun dans la cornue renferme du chlorure sodique, du citrate sodique acide, et en outre une ou plusieurs matières acides brunes, qui se forment également par la décomposition d'une foule de substances végétales ; elles s'y trouvent, soit en dissolution, soit à l'état pulvérulent, et n'ont pas non plus été étudiées jusqu'à présent.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE CITRIQUE PAR LE BROME. — M. *Cahours* (1) a examiné la métamorphose que le brome fait éprouver à l'acide citrique

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 440.

combiné avec la soude. Il faisait réagir sur une dissolution de citrate sodique une quantité de brome proportionnellement faible. Cette réaction donne lieu à un dégagement d'acide carbonique et à une combinaison bromée qui se sépare sous forme de beaux cristaux prismatiques qui fondent à + 75°, et qui éprouvent une décomposition partielle par la distillation. La composition empirique de cette combinaison, d'après les expériences de M. *Cahours*, est $C^6H^2Br^{10}O^4$, en la ramenant au plus petit nombre d'équivalents des éléments. Sous l'influence de 4 atomes de potasse en dissolution dans l'alcool, elle se convertit en 2 atomes d'oxalate potassique, 2 atomes de bromure potassique et 1 atome de surbromide formylique $= 2\dot{K}\dddot{\overline{C}} + 2K\overline{Br} + C^2H^2\overline{Br}^3$.

Si, en se fondant sur ce résultat, on cherche à se rendre compte de la composition rationnelle de cette combinaison bromée, on reconnaît sans peine qu'elle est composée de $2(\overline{C}\overline{Br}^3 + 2\dddot{\overline{C}}) + 3\overline{C}\overline{H}\overline{Br}^3$, c'est-à-dire de 2 at. d'un biacibromide oxalique avec 3 at. de surbromide formylique, et que 12 at. de potasse, en réagissant sur 1 at. de cette combinaison, produisent 6 at. d'oxalate potassique, 6 at. de bromure potassique (par un simple échange de l'oxygène de la potasse contre du brôme), et 3 at. de surbromide formylique qui sont mis en liberté.

Ces expériences, ainsi que d'autres du même genre sur l'itaconate et le citraconate sodique qui ont fourni des résultats très intéressants, ont été communiquées tellement en abrégé dans une notice préliminaire, que je préfère attendre le mémoire détaillé pour en rendre compte d'une manière plus complète.

Acide tartrique et acide uvique. — M. *Frésénius* (1) a fait de nouvelles recherches sur les sels doubles de l'acide tartrique et de l'acide uvique avec la potasse et la soude. M. *Mitscherlich* avait déjà montré précédemment que ces deux acides donnent naissance à des sels doubles cristallisés qui renferment 8 at. d'eau, mais qui ne sont pas isomorphes. M. *Frésénius* a trouvé, ainsi que ses prédécesseurs, M. *Mitscherlich* et M. *Schaffgotsch*, 8 at. d'eau dans le tartrate double cristallisé, mais il a remarqué que ce sel retient le dernier atome d'eau avec une plus grande force que les autres, de telle façon que si l'on ne chauffe pas le sel au-delà de + 180°, il conserve ce dernier atome d'eau, qui ne s'échappe entièrement qu'à 200°. C'est à cette circonstance qu'est due l'erreur de MM. *Dumas* et *Piria*, qui avaient cherché à prouver que ce sel ne contenait que 7 at. d'eau de cristallisation.

L'uvate double, qui est moins bien connu, cristallise en grandes tables ou prismes rhomboïdaux, durs, incolores et transparents, qui n'appartiennent pas au même système cristallographique que les cristaux du tar-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 229.

trate double. Il renferme du reste la même quantité d'eau que le sel précédent, savoir 8 at. = 25,49 p. 100. Les cristaux s'effleurissent à la surface dans l'air chaud, mais pas à la température ordinaire. Une p. du sel anhydre se dissout dans 2,11 p. d'eau à 6°, et le sel cristallisé n'en exige que 1,32 p. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante; il n'éprouve aucune altération par des cristallisations réitérées. Quand on le chauffe, il fond entre 90° et 100°, et se réduit en un liquide visqueux qui entre en ébullition entre 120° et 150°, et laisse enfin une masse solide, qui ne devient brune qu'à une température supérieure à 200°.

Lorsqu'on fait cristalliser une dissolution de ce sel à une température inférieure à 8°, on obtient quelquefois des cristaux qui ne contiennent que 6 at. ou 20,41 p. 100 d'eau, bien qu'ils appartiennent au même système que les précédents, et qu'ils leur ressemblent, du reste, parfaitement.

TARTRATE FERRIQUE. — M. *Wittstein* (1) a fait plusieurs expériences sur les réactions de l'acide tartrique sur l'oxyde ferrique. Il a trouvé que lorsqu'on arrose 1 poids atomique d'hydrate ferrique, récemment précipité et lavé, avec 3 p. at. d'acide tartrique en dissolution dans l'eau, et qu'on fait digérer ou bouillir le mélange, une certaine quantité d'oxyde ferrique est réduite à l'état d'oxyde ferreux; tous les essais qu'il a faits dans le but de s'assurer si cette réduction est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique ont donné un résultat négatif. Il a été porté à croire, d'après cela, que c'était de l'oxygène qui se dégageait, mais il n'a constaté cette supposition par aucune expérience particulière. L'acide carbonique n'est pas en effet le seul produit auquel l'acide tartrique peut donner lieu sous l'influence de l'oxygène; il peut en engendrer plusieurs autres qui restent peut-être en dissolution dans la liqueur.

Quand l'acide tartrique a été employé en quantité suffisante, on obtient un sel double neutre avec les deux oxydes, qui est composé de $\dot{Fe}\overline{Tr} + 3\dddot{Fe}\overline{Tr}^3$. Ce sel reste dissous dans la liqueur, qui est d'un brun jaunâtre, mais pendant l'évaporation il se précipite sous forme d'une poudre jaune qui, après les lavages et la dessiccation, renferme 12 at. ou 10,39 p. 100 d'eau combinée.

Si l'on soumet ce sel à l'ébullition dans l'eau pure pendant une demi-heure, il devient jaune citron et se convertit en sel basique. On obtient le même sel lorsqu'on étend la dissolution du sel neutre avec beaucoup d'eau, et qu'on la fait bouillir. Il est composé de $\dot{Fe}\overline{Tr} + 3\dddot{Fe}\overline{Tr}^2$, et est anhydre.

TARTRATE FERRICO-POTASSIQUE. — Quand on fait bouillir une dissolution de bitartrate potassique avec de l'hydrate ferrique en excès, ce der-

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXVI, 362, et XXXVII, 145.

nier se dissout jusqu'à saturation, et donne lieu à une quantité d'oxyde ferreux proportionnelle à celle de l'oxyde ferrique.

La nouvelle combinaison est soluble dans l'eau et ne se précipite pas par l'évaporation, mais elle ne cristallise pas non plus; elle produit un résidu jaune verdâtre, inaltérable à l'air, composé de $4\dot{K}\overline{Tr} + \dot{F}e\overline{Tr} + 3\overset{...}{\overline{F}}e\,\overline{Tr}$, et qui se redissout dans l'eau sans laisser de résidu.

Tartrate ferreux. — Lorsqu'on fait bouillir un mélange de bitartrate potassique, de tournures de fer et d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient du tartrate ferreux qui se précipite sous la forme d'une poudre blanche légère, tandis que la dissolution contient du tartrate potassique neutre. Par l'exposition à l'air le tartrate ferreux s'oxyde peu à peu et produit $\overset{...}{\overline{F}}\,\overline{Tr}$. Quand la suroxydation s'opère dans la liqueur même, il se forme une combinaison noire insoluble, qui renferme 2 at. de potasse et 2 at. de fer sur 3 at. d'acide tartrique. Le fer y est contenu, soit à l'état d'oxyde ferrique, soit à l'état d'oxyde ferreux; mais les proportions relatives n'ont pas été déterminées.

Il se forme encore à la même occasion une combinaison soluble qui communique à la liqueur une couleur foncée d'un noir verdâtre. Ce sel soluble dépose pendant l'évaporation un sel noir insoluble qui renferme, à l'égard de l'acide tartrique et de la potasse, deux fois plus de fer que le précédent. Celui qui reste ensuite dans la dissolution renferme au contraire moins de fer. Si l'on évapore la dissolution, après que le sel insoluble a été entièrement séparé, il reste finalement une masse noire dont la poudre est d'un gris-brun olivâtre, et qui est composée de $8\dot{K}\overline{Tr} + \dot{F}e\overline{Tr} + 3\overset{...}{\overline{F}}e\,\overline{Tr}$. C'est cette combinaison qui constitue la partie soluble des globules martiaux.

Quand on fait digérer une quantité suffisante de tournures de fer avec de l'eau et du bitartrate potassique, on obtient une combinaison qui renferme beaucoup plus de tartrate potassique que celle dont il a été question, et qui après la dessiccation est très hygroscopique.

Acide lactique. — M. *Wackenroder* (1) a communiqué les détails suivants sur la préparation en grand de l'acide lactique. On mélange 1000 p. de lait écrémé, 250 p. de sucre de lait, et 200 p. de craie lévigée avec 2000 p. d'eau, et l'on expose le tout à une température d'été de + 24°, qui peut du reste varier un peu sans inconvénient, bien que l'opération marche mieux et plus rapidement lorsque la température est à peu près invariable. Au bout de quarante-quatre jours, le carbonate calcique est dissous, et la liqueur est devenue acide; si l'on rajoute de la craie, il se forme bien une nouvelle portion de lactate calcique, mais alors il n'est

(1) Archiv der Pharm., XLIV, 257.

pas si facile de le purifier complétement. Une partie du sel calcique se dépose à l'état cristallin, de sorte qu'il faut chauffer la liqueur jusqu'à ce qu'il se soit redissous ; mais il n'y a aucun avantage de la porter à l'ébullition, ainsi que d'autres le prescrivent. On filtre la liqueur à travers de la laine pour séparer le coagulum, qu'on exprime, mais elle ne passe pas claire ; il faut la laisser reposer pendant quelques heures, après quoi on peut la filtrer à travers du papier gris à filtre. Toutefois, elle reste encore opaline et ne peut être clarifiée, bien qu'imparfaitement, que par du blanc d'œuf. Après cette opération, on évapore la dissolution jusqu'à ce que le sel calcique cristallise. Ce dernier se dépose en masse grenue confuse, qu'on fait égoutter pour continuer à évaporer l'eau mère, qui en fournit jusqu'à la dernière goutte. Pour obtenir le lactate calcique parfaitement pur, il faut encore le soumettre à des cristallisations réitérées, et filtrer chaque fois la dissolution. De cette manière, on le débarrasse d'une petite quantité de butyrate calcique qui se forme en même temps que le lactate, et qui reste dans l'eau mère.

LACTATES. — Au moyen du lactate calcique, on prépare l'acide d'après le procédé ordinaire. Le lactate calcique peut aussi servir à la préparation d'autres lactates : des lactates alcalins, en le mélangeant avec des carbonates alcalins, du sel zincique au moyen du chlorure zincique, du sel ferreux en le mélangeant avec du chlorure ferreux. Quant au lactate ferreux, M. *Wackenroder* a indiqué une méthode particulière : on introduit dans de l'acide chlorhydrique un morceau de fer pesé, mais trop considérable pour pouvoir être dissous en entier par l'acide, et on laisse ce dernier se saturer, d'abord à froid, puis avec le concours de la chaleur. La perte de poids du fer fait connaître la quantité de chlorure ferreux qui se trouve en dissolution dans la liqueur. Pour 34 p. de fer dissous, on prend 194 p. de lactate calcique cristallisé et sec, qu'on dissout dans une petite quantité d'eau chaude, et l'on mélange les deux dissolutions dans un flacon d'une dimension convenable pour en être à peu près rempli, puis on le bouche bien. Après quelque temps de repos, le lactate ferreux cristallise, et il n'en reste finalement dans l'eau mère qu'une très petite quantité qu'on peut précipiter par de l'alcool privé d'air.

On prépare ordinairement le lactate ferreux en quantité assez considérable à la fois dans le but de l'employer comme remède ; mais il arrive souvent que celui qu'on trouve dans le commerce est souillé par du sucre de lait non décomposé. On peut découvrir cette impureté, d'après M. *Federking* (1), en arrosant 20 grains du sel en question avec un mélange de 7 gouttes d'acide sulfurique concentré et de 2 drachmes d'alcool. Il se forme du sulfate ferreux qui est insoluble dans l'alcool, et qui reste dans

(1) Archiv der Pharm., XLIV, 262.

le résidu, ainsi que le sucre de lait. On lave le résidu avec de l'alcool tant que celui-ci devient acide ; puis on le sèche, et on le chauffe dans un tube à réaction. Quand il n'y a point de sucre de lait, on obtient les produits ordinaires du vitriol vert, savoir de l'acide sulfureux et de l'eau ; mais s'il y a du sucre de lait, il se forme des produits empyreumatiques, et le résidu est quelquefois noir au lieu d'être rouge. M. *Cassebaum* (1) fait cet essai d'une manière plus simple. Il brûle une petite quantité pesée du sel en question, jusqu'à ce qu'il ne reste que de l'oxyde ferrique, dont le poids fait connaître si le sel contenait ou non des matières étrangères.

Lactate cuivrique. — M. *Pelouze* (2) a attiré l'attention sur une propriété particulière du lactate cuivrique, qui peut servir à faire reconnaître facilement la présence de l'acide lactique dans des recherches sur des matières organiques qui en contiennent. Lorsqu'on verse de la potasse caustique en excès dans une dissolution qui contient du lactate cuivrique, on obtient une liqueur d'un bleu foncé. L'hydrate calcique ne précipite dans du lactate cuivrique qu'une partie de l'oxyde cuivrique : l'autre partie reste en dissolution, quelle que soit la quantité de chaux qu'on ajoute. L'acétate cuivrique devient incolore, quand on le mélange avec de la potasse caustique. L'hydrate calcique décolore le tartrate, l'uvate et le citrate cuivrique. L'acide lactique et le sucre sont les seuls corps qui jouissent de la propriété de retenir l'oxyde cuivrique en dissolution en présence d'un excès de chaux ; or, comme il n'est pas difficile de se débarrasser du sucre au moyen de l'alcool, on ne peut pas se tromper dans cette réaction.

Acide butyrique. — M. *Redtenbacher* (3) a trouvé de l'acide butyrique libre dans le fruit du caroubier (siliqua dulcis), d'où on peut le retirer en distillant les siliques hachées avec de l'eau : 5 livres de caroubes ont fourni 1/2 once d'acide butyrique. On s'est assuré de l'identité de cet acide avec l'acide butyrique ordinaire par sa composition, sa capacité de saturation et ses autres propriétés.

M. *Chautard* (4) a remarqué que la liqueur que rendent les peaux pendant le tannage produit à la distillation une eau acide, dont on peut extraire de l'acide butyrique concentré en la saturant par une base, en évaporant à siccité et en soumettant le résidu à la distillation avec de l'acide sulfurique.

M. *Cahours* (5) a trouvé que la densité de la vapeur de l'acide buty-

(1) Archiv der Pharm., XLIV, 263.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 124.
(3) OEversigt af K. Vet. Akad. Færhandl., III, 9.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 454.
(5) Pogg. Ann., LXV, 422.

rique hydraté est 3,68 à + 177°, et que, de même que celle de l'acide acétique (Rapport 1845, p. 249), elle diminue avec l'élévation de la température jusqu'à 261°, où la densité est 3,07 ; à une température supérieure elle était invariable, au moins jusqu'à 330° ; on n'a pas pu continuer les expériences au-delà. La première densité correspond à la condensation de tous les volumes simples à 3 1/3 volumes, et la seconde à 4 volumes. D'après cela, il paraîtrait qu'à une température inférieure à 177°, il doit exister une densité du gaz, à laquelle les volumes des éléments sont condensés en 3 volumes, ainsi que cela arrive pour l'acide acétique ; mais M. *Cahours* n'a pas porté son attention sur cette circonstance.

M. *Schubert* (1) a observé que, lorsqu'on délaie de la colle d'amidon dans de l'eau, et qu'on ajoute de la viande au lieu de fromage, la quantité de craie et la température étant les mêmes que pour la fermentation butyrique, la formation d'acide butyrique et le dégagement de gaz sont entièrement terminés au bout de cinq à six jours, de sorte que cette méthode n'exige qu'autant de jours que l'autre méthode exige de semaines.

ACIDE BENZOIQUE. — MM. *Bley* et *Diesel* (2) ont passé en revue les nombreuses méthodes de préparation de l'acide benzoïque, et ont examiné à la même occasion les différentes espèces de benjoins, pour déterminer la quantité d'acide benzoïque que chacune d'elles peut fournir. Ils ont trouvé que l'hydrate calcique est le réactif qui convient le mieux pour l'extraction de l'acide. Ils mélangent 8 parties de benjoin réduit en poudre grossière avec 3 à 4 parties d'hydrate calcique, broient le mélange avec un peu d'eau, rajoutent ensuite 80 parties d'eau, et font bouillir le tout ensemble. La chaux produit avec la résine une combinaison qui ne fond pas, et dont la liqueur ne dissout qu'une quantité insignifiante, tandis que, lorsqu'on emploie le carbonate sodique, la combinaison avec la résine est très fusible, et se dissout en grande partie dans la liqueur. On fait ensuite bouillir la partie insoluble une couple de fois avec de petites quantités d'eau ; on filtre toutes les dissolutions, et on les évapore jusqu'à ce qu'elles soient réduites à 16 parties. Cela posé, on mélange la dissolution bouillante avec de l'acide chlorhydrique en petit excès, et l'on purifie l'acide benzoïque, qui se sépare pendant le refroidissement du mélange, par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. L'eau-mère qui contient de l'acide chlorhydrique peut fournir encore un peu d'acide benzoïque ; mais il n'est pas facile de le décolorer complétement. Ils ont retiré du benzoe amygdaloïdes 15 p. 100 d'acide benzoïque, du b. siamensis 8,5 p. 100 et du b. in sortis 9 p. 100.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 47.
(2) Archiv der Pharm., XLIII, 12.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE BENZOÏQUE PAR LES CORPS HALOGÈNES. — M. *Stenhouse* (1) a étudié la réaction du chlore gazeux sur l'acide benzoïque. M. *Herzog*, qui a fait des recherches analogues précédemment, avait découvert un acide chlorobenzoïque (Rapport 1841, p. 107); mais il ne l'avait pas analysé.

M. *Stenhouse* a préparé cette combinaison, soit directement en exposant de l'acide benzoïque avec du chlore gazeux à l'action du soleil, soit en traitant l'acide par de l'hypochlorite calcique et de l'acide chlorhydrique. Le nouvel acide qui se forme présente la plus grande ressemblance, quant à l'aspect et aux propriétés, avec l'acide benzoïque, et s'obtient à l'état de pureté de la même manière que ce dernier. La dissolution de l'acide libre n'est pas précipitée par le nitrate argentique; mais celle des sels neutres produit un précipité qui est un peu soluble dans l'eau bouillante, mais moins que le benzoate argentique.

Le chlore gazeux n'attaque l'acide benzoïque que très lentement. Il paraîtrait que le chlore se substitue d'abord à un équivalent d'hydrogène dans toute la masse de l'acide, avant qu'il se porte sur un second équivalent d'hydrogène, et l'action du chlore s'arrête complétement lorsque dans tout l'acide 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par du chlore.

M. *Stenhouse* a produit de cette manière trois acides différents qu'il a analysés, et qui l'ont conduit à des résultats qui s'accordent assez bien avec les formules suivantes :

$$C^{14} H^{8} Cl^{2} O^{3}$$
$$C^{14} H^{6} Cl^{4} O^{3}$$
$$C^{14} H^{4} Cl^{6} O^{3}.$$

Jusqu'à nouvel ordre on pourrait appeler ces trois acides, acide chlorobenzoïque, bi- et tri-chlorobenzoïque.

Ces expériences semblent indiquer que l'acide benzoïque est un acide copulé, dans lequel la copule est un hydrogène carboné qui, en vertu de la substitution du chlore, se convertit en un chlorure d'un radical de moins en moins hydrogéné; mais comme on ne connaît pour le moment ni la composition du radical de l'acide, ni celle de la copule, on ne peut pas savoir si la substitution de l'hydrogène dans la copule est complète, c'est-à-dire si dans le dernier acide la copule est un chlorure carbonique, ou bien si elle possède encore un radical hydrogéné.

DEGRÉ D'OXYDATION INFÉRIEUR DE L'ACIDE BENZOÏQUE. — M. *Stenhouse* (2) a préparé un degré d'oxydation inférieur de l'acide benzoïque,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 1.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 262.



qui avait déjà été entrevu par M. *Ettling*, et obtenu par la distillation sèche du benzoate cuivrique. M. *Ettling*, n'ayant pas été conduit par l'analyse à des résultats satisfaisants, a transmis à M. *Stenhouse* le soin de poursuivre cette recherche.

M. *Stenhouse* a soumis du benzoate cuivrique à la distillation sèche dans une cornue de cuivre, et a obtenu, dans le récipient, une masse épaisse qui avait l'aspect d'un raisiné cristallin.

Cette masse est un mélange d'acide benzoïque, d'oxyde benzoïque, et d'une huile pesante qui ressemble à la benzine, et qui a la même odeur qu'elle. Pour se débarrasser de cette huile, on la fait emboire dans du papier joseph, et l'on exprime la masse, que l'on agite ensuite avec une dissolution bouillante de carbonate sodique, employée en grand excès. L'acide benzoïque se dissout, et l'oxyde benzoïque qui ne se dissout pas forme le résidu qui équivaut à la moitié de la masse cristalline. On lave l'oxyde avec de l'eau, puis on le dissout dans de l'alcool ou de l'éther, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. La dissolution dans l'éther fournit les cristaux les mieux déterminés; ce sont de grands prismes rhomboïdaux obliques, durs, cassants, et qui craquent entre les dents comme le sucre. Ils ont une odeur de géranium faible, qui, sous l'influence de la chaleur, prend de l'analogie avec celle du citron; ils sont insipides, fondent à 70°, sont sublimables, et passent à la distillation avec la vapeur d'eau.

D'après l'analyse, l'oxyde benzoïque est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	79,62	14	80,031
Hydrogène . .	5,09	10	4,749
Oxygène . . .	15,29	2	15,220

= $C^{14} H^{10} O^2$. Il renferme par conséquent 1 atome d'oxygène de moins que l'acide benzoïque, et constitue le même corps qui, dans la benzamide, est combiné avec l'amidogène. Il a la même composition centésimale que le benzile; mais il est probable que ces deux corps ont une composition rationnelle très différente, car ce dernier produit par la fusion avec l'hydrate potassique du benzilate potassique, tandis que l'oxyde benzoïque donne naissance à du benzoate potassique et à un dégagement d'hydrogène.

Quand on le fait bouillir dans une lessive de potasse concentrée, il dégage de l'hydrogène, et finit par se dissoudre. L'oxyde se suroxyde aux dépens de l'eau, et forme de l'acide benzoïque qui se combine avec la potasse. Par la fusion avec l'hydrate potassique, cette réaction s'effectue dans quelques minutes.

Le chlore fait éprouver à l'oxyde benzoïque une modification analogue

à celle dont il a été question à l'égard de l'acide benzoïque ; mais l'action du chlore est excessivement lente. Il faut fondre l'oxyde dans un courant de chlore pour faciliter la décomposition, et même alors le dégagement de l'acide chlorhydrique est très lent. M. *Stenhouse* a interrompu le courant de chlore au bout de six jours, lorsque le chlore paraissait ne plus produire d'action. La masse qu'il a obtenue était demi-liquide, et se figeait à 0° : elle avait une odeur âcre et piquante qui rappelait jusqu'à un certain point celle du chlore, mais qui disparaissait néanmoins sous l'influence de la chaleur. Cette masse était pénétrée d'un liquide oléagineux, qu'on a séparé par la pression dans du papier joseph. Ensuite on l'a dissoute dans de l'éther anhydre, d'où elle s'est déposée en cristaux aplatis et brillants, analogues à ceux du chloride oxalique, $\text{C} \text{Cl}^3$. Cette combinaison fond à 87°, et sublime à une température supérieure ; le sublimé est formé de prismes quadrangulaires aplatis et irisants.

M. *Stenhouse* a analysé les produits de trois préparations différentes, et a obtenu des résultats qui s'accordent assez bien entre eux ; mais il n'a pas pu trouver une formule un peu vraisemblable pour en représenter la composition. Cependant les résultats analytiques se rapprochent assez de la composition que nous indiquons plus bas pour qu'on puisse admettre qu'ils en constatent jusqu'à un certain point l'exactitude.

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone . . .	66,09	65,88	65,87	28	68,76
Hydrogène . .	4,00	3,86	4,11	18	3,67
Chlore. . . .	16,20	16,20	16,20	2	14,49
Oxygène . . .	13,71	14,06	33,82	4	13,08

Le calcul a été basé sur la composition suivante :

1 at. d'oxyde benzoïque.	$14C + 10H + 2O$
1 at. d'oxyde benzoïque monochloré. .	$14C + 8H + 2Cl + 2O$
	$28C + 18H + 2Cl + 4O$

Il est vrai que les résultats analytiques ne s'accordent pas parfaitement bien avec ceux du calcul de la formule, ils contiennent trop de chlore et pas assez de carbone ; mais il est possible que le corps qui a été soumis à l'analyse contienne un mélange de deux combinaisons chlorées.

Quand on dissout ce corps dans une dissolution alcoolique de potasse diluée et bouillante, cette dernière devient noire comme du goudron. Elle renferme ensuite du benzoate potassique, du chlorure potassique et un peu de benzoate éthylique, sans avoir donné lieu à un dégagement d'hydrogène. Si, après l'évaporation de l'alcool, on mélange la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité d'acide benzoïque mé-

langé avec une résine foncée qui a la même odeur que la créosote. Cette réaction prouve que le produit qui a été analysé n'était pas parfaitement pur. La combinaison qui est représentée par la formule $C^{14} H^{10} O^2 + C^{14} H^8 Cl^2 O^2$, renferme précisément les éléments nécessaires pour produire, avec 3 atomes de potasse, et sans dégagement d'hydrogène, 1 atome de chlorure potassique et 2 atomes de benzoate potassique; car 1 atome de potasse, en donnant lieu à du chlorure potassique, perd 1 atome d'oxygène qui se porte sur l'oxyde, tandis que $C^{14} H^8 O^2$ s'empare des éléments de 1 atome d'eau pour former $C^{14} H^{10} O^3$.

L'huile qui s'imbibe dans le papier est la cause de l'odeur, et peut être enlevée au moyen de l'éther. Elle renferme du chlore, et produit avec la potasse du chlorure potassique, du benzoate potassique et une résine. Peut-être est-elle un produit plus avancé de la décomposition de l'oxyde par le chlore.

M. *Ettling* (1), dans les expériences qu'il a faites sur la préparation de l'oxyde benzoïque, a trouvé que la masse brune qui reste dans la cornue après l'opération, lorsqu'elle n'a pas été détruite par une chaleur trop forte, est du spirate cuivreux, ce qui prouve que les éléments de l'acide benzoïque se groupent pendant la distillation de manière à former de l'acide spirique. On obtient le même produit par la distillation du spirite cuivrique, ainsi que nous le verrons plus bas.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE NITROBENZOÏQUE PAR LE SULFURE AMMONIQUE. — M. *Zinin* (2) a soumis l'acide nitrobenzoïque au traitement suivant. Il a saturé une dissolution alcoolique d'acide nitrobenzoïque successivement par du gaz ammoniac et par du gaz sulfide hydrique, et a ensuite fait bouillir le mélange. La dissolution est devenue au commencement vert-olive foncé, et après avoir précipité du soufre, elle est devenue jaune clair. La liqueur ayant été séparée du soufre, a été soumise à la distillation; l'alcool et le sulfure ammonique qui passaient à la distillation ont été cohobés plusieurs fois, puis elle a été saturée de nouveau par du sulfide hydrique, et distillée derechef afin d'achever la décomposition de l'acide nitrobenzoïque. Dès qu'il ne se précipite plus de soufre pendant la distillation, la décomposition est complète.

On mélange alors la liqueur avec de l'eau, on la fait bouillir pour chasser l'alcool et l'hydrogène sulfuré, on l'évapore dans une capsule jusqu'à consistance sirupeuse, puis on la sursature avec de l'acide acétique, qui la convertit en une bouillie jaune qu'on exprime fortement. On redissout le résidu exprimé dans de l'eau bouillante, on mélange la dissolution avec du charbon animal pour la décolorer, enfin on filtre la liqueur bouillante,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 87.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 103.

qui dépose pendant le refroidissement de petites aiguilles incolores groupées en forme de verrues. Ces cristaux sont un nouvel acide auquel M. *Zinin* a donné le nom impropre d'*acide benzamidique*.

Cet acide forme de très petits cristaux inodores, dont la saveur est à la fois très douce et un peu acidule. Quand on le chauffe, il fond et se réduit en un liquide transparent. A une température supérieure, il sublime partiellement, tandis que l'autre partie se décompose et laisse un résidu de charbon. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et très soluble dans l'alcool et l'éther. Toutes ces dissolutions absorbent l'oxygène de l'air, et donnent naissance à une masse résineuse brune. Il rougit le tournesol et chasse l'acide carbonique de ses combinaisons ; d'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,02	14	61,24
Hydrogène . . .	5,12	14	5,10
Nitrogène . . .	10,01	2	10,32
Oxygène. . . .	23,85	4	23,34

L'analyse du sel argentique a montré que la formule de cet acide est $\dot{H} + C^{14}H^{12}N^2O^3$. La circonstance qui a conduit à désigner cet acide par le nom que nous avons indiqué plus haut est que, si l'on retranche 1 atome d'amidogène, NH^2, des éléments de l'acide hydraté, il reste 1 atome d'acide benzoïque. La formule de l'acide benzamidique est au contraire $\dot{H}C^{14}H^{10}O^3 + NH^2C^{14}H^{10}O^2$.

Les sels que forme cet acide avec les *alcalis* et les *terres* sont très solubles dans l'eau et incristallisables. Il se combine avec l'*oxyde plombique* en trois portions ; l'une de ces combinaisons est pulvérulente et presque insoluble, la deuxième est peu soluble et cristallise en aiguilles, et la troisième est très soluble et cristallise en lames brillantes.

Le *sel cuivrique* est vert-malachite, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel argentique* est un précipité caillebotté qui ne tarde pas à se transformer en une poudre cristalline. Par l'ébullition, il devient brun, mais ne se dissout pas. Quand on le chauffe, il fond, se boursoufle, dégage des vapeurs irritantes, et laisse une masse charbonnée tuméfiée, qui brûle facilement et laisse un résidu d'argent métallique.

Le chlore résinifie les dissolutions de cet acide ; la résine qu'il produit est d'un rouge violet foncé et électro-négative. L'acide sulfurique le dissout sans se colorer, et l'eau le précipite de cette dissolution. L'acide nitrique étendu ne l'attaque que faiblement. Avec l'acide nitrique fumant, il produit une dissolution rouge de sang qui devient jaune par l'ébullition.

Après cette opération, il n'est plus précipité par l'eau ni par l'ammoniaque, et la dissolution saturée d'ammoniaque produit avec les sels plombiques un précipité jaune-d'ocre, avec les sels cuivriques un précipité vert, et avec le nitrate argentique un précipité brun-rouge.

ACIDE CINNAMIQUE. — M. *E. Kopp* (1) a indiqué une méthode pour extraire l'acide cinnamique du baume du Pérou. On fait bouillir le baume avec du lait de chaux, jusqu'à ce que la chaux se soit emparée de l'acide cinnamique. Il se forme un magma jaune-brun qui est un résinate calcique insoluble, qui retient opiniâtrément les autres éléments du baume. On le fait bouillir trois ou quatre fois de suite avec de l'eau, qui dépose, par le refroidissement, du cinnamate calcique cristallisé et presque incolore. On redissout ensuite les cristaux dans l'eau bouillante, on sursature la dissolution par de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient, par le refroidissement, l'acide cinnamique cristallisé, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

CINNAMATE CUIVRIQUE.—Le cinnamate cuivrique produit par la distillation sèche, en premier lieu, de l'acide carbonique et du gaz oxyde carbonique dans le rapport de 3 : 1, puis de l'acide carbonique seul, et vers la fin un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène carboné. Le produit qui passe dans le récipient est de l'acide cinnamique mélangé avec une huile; on sépare l'acide de l'huile au moyen d'un carbonate alcalin, l'on sèche l'huile sur du chlorure calcique, et l'on la soumet à une nouvelle distillation. Cette huile est la cinnamine, $C^{10}H^{16}$. Le cinnamate cuivrique n'éprouve pas par conséquent, par la distillation sèche, la même décomposition que le benzoate cuivrique.

ACIDE CINNAMIQUE ET CHLORE. — M. *Stenhouse* (2) a examiné les modifications qu'éprouve l'acide cinnamique, soit par le chlore gazeux, soit par un mélange d'hypochlorite calcique et d'acide chlorhydrique. Il a trouvé que l'acide cinnamique produit, dans ces circonstances, de l'acide chlorobenzoïque, de l'acide bichlorobenzoïque et un corps oléagineux particulier.

Ce corps oléagineux (3) a été soumis plus tard à une étude plus approfondie. Il est incolore, plus pesant que l'eau; son odeur est aromatique et rappelle à la fois l'essence d'amandes amères et l'essence de reine des prés. Il ne se laisse allumer que difficilement, brûle avec une flamme bordée de vert, et dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. Il passe facilement à la distillation avec l'eau; mais, à l'état isolé, il dégage de l'acide chlorhydrique et devient jaune. L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid;

(1) Comptes-rendus, décembre 1845.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 1.
(3) Phil. Mag., XXVII, 366.



mais, à chaud, il le dissout et devient d'abord rouge, puis noir. Les analyses des produits de trois préparations différentes ont donné :

Carbone. . . .	67,56	68,84	70,62
Hydrogène. . .	4,84	5,35	5,57
Chlore	24,62	24,17	18,36
Oxygène . . .	2,98	1,64	5,45

Il est par conséquent évident que cette huile est un mélange de combinaisons différentes. M. *Stenhouse* croit qu'elle renferme peut-être aussi de l'essence d'amandes amères. La potasse et la soude en extraient le chlore ; l'ammoniaque est sans action. L'acide nitrique la convertit en acide nitro-benzoïque en dégageant de l'oxyde nitrique.

ACIDE SPIRIQUE. — M. *Cahours* (1) a fait une étude spéciale de l'acide spirique (2), $C^{14}H^{10}O^{5}$. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, mais il est très soluble dans l'eau bouillante, et s'en dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles fines, qui ressemblent à de l'acide benzoïque. Il se dissout encore mieux dans l'alcool et dans l'esprit de bois, et cristallise, pendant l'évaporation spontanée de ces dissolutions, en prismes quadrangulaires obliques. L'éther en dissout une proportion encore plus considérable, et le dépose, par l'évaporation spontanée, dans une éprouvette un peu haute, que l'on recouvre d'une feuille de papier, en grands cristaux qui atteignent une longueur de 3 à 4 centimètres et une épaisseur de 4 à 6 millimètres. L'essence de térébenthine en dissout très peu à froid, mais l'essence bouillante en dissout 1/5 de son poids, et se fige par le refroidissement.

L'acide spirique fond à 158°, et sublime à une température supérieure sans décomposition notable, pourvu qu'on ait soin d'augmenter la chaleur graduellement et de la maintenir avec précaution ; quand l'acide est pur, le sublimé offre des aiguilles minces et brillantes ; s'il est impur, ou bien si l'on élève trop la température, il se décompose en grande partie, et produit alors une huile qui est de l'acide phénique (l'acide carbolique de M. *Runge*). On l'obtient toujours très pur, et souvent à l'état cristallisé, par la distillation sèche des spirates.

L'acide spirique condense les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et forme, en se combinant avec lui, un acide sulfurique copulé qui produit, avec la plupart des bases, des sels solubles ; mais ni l'acide, ni les sels qu'il produit n'ont encore été étudiés.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 90.

(2) Je préfère le nom d'acide spirique à celui d'acide spirylique, parce que cet acide, ainsi que plusieurs autres acides végétaux, est probablement un acide copulé, et que nous ne sommes pas fondé à envisager $C^{14}H^{10}$ comme un radical particulier, qui puisse être désigné par spiryle.

L'acide nitrique fumant le convertit, à froid, en acide nitranilique, et, par l'ébullition, en acide nitropicrique.

Un mélange de chlorate potassique, d'acide chlorhydrique et d'eau le convertit, entre 60° et 70°, en chloranile.

Le *spirate potassique* s'obtient le plus aisément en saturant l'acide par une dissolution concentrée de carbonate potassique, et évaporant à siccité. On fait bouillir ensuite le résidu sec avec de l'alcool, qui ne dissout que le spirate, dont une partie cristallise par le refroidissement, et le reste par l'évaporation. Quand on évapore dans le vide une dissolution aqueuse de ce sel, elle le dépose en aiguilles incolores et soyeuses. On peut le conserver à l'état sec; mais, quand il est humide, il éprouve la même modification que la plupart des spirates, et se convertit en une masse analogue aux humates. Ce sel renferme 1 atome ou 4,87 p. 100 d'eau.

Le *spirate potassique* cristallise en aiguilles soyeuses par l'évaporation spontanée, et en écailles par le refroidissement d'une dissolution chaude et saturée. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation, et est très soluble dans l'eau. Par la distillation sèche, il se convertit en spiramide (salicylamide) $NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$.

Le *spirate barytique* s'obtient en faisant bouillir l'acide avec du carbonate barytique. Par l'évaporation dans le vide, il cristallise en aiguilles soyeuses courtes, qui renferment 1 atome d'eau de cristallisation, dont la moitié s'échappe à 150° et le reste à 213°. Ce sel supporte une température assez élevée sans se décomposer; mais, au-delà, il se décompose et produit de l'acide phénique cristallisé dans le récipient.

Le *spirate calcique* s'obtient comme le précédent et cristallise en beaux octaèdres, souvent assez grands, qui contiennent 2 at. d'eau de cristallisation qui s'échappent à 130°. Il est beaucoup plus soluble que le sel barytique.

Le *spirate magnésique*, préparé de la même manière, est encore plus soluble que les précédents, et cristallise dans le vide en aiguilles concentriques qui sont quelquefois enchevêtrées de manière à former une croûte dure.

Le *spirate plombique* s'obtient de la même manière et cristallise en aiguilles brillantes par le refroidissement de la dissolution bouillante. Il est si peu soluble dans l'eau froide, qu'il produit un précipité grenu par double décomposition. Quand, après l'avoir lavé, on le dissout dans de l'eau chaude, qu'on fait ensuite refroidir lentement, on obtient de beaux cristaux transparents. Il contient 1 at. d'eau de cristallisation, ou 3,61 p. 100, qui s'échappe à 100°; le sel qui reste est mat.

Le *spirate argentique* préparé par double décomposition est un précipité blanc qui se dissout en faible quantité dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles fines, brillantes, transparentes et anhydres.

ACIDES BROMOSPIRIQUES. — M. *Cahours* a étudié particulièrement les modifications qu'éprouve l'acide spirique sous l'influence du brome, et a passé plus rapidement sur celles que produit le chlore. Il a trouvé que le brome remplace aisément 1 et 2 équivalents d'hydrogène, mais que la substitution du troisième équivalent d'hydrogène présente plus de difficultés. Ces trois acides peuvent être appelés acide bromo-spirique bi- et tribromo-spirique.

Quand on mélange l'acide spirique successivement avec de petites quantités de brome, il s'échauffe et dégage de l'acide bromhydrique. A chaque addition de brome, on broie le mélange intimement dans un mortier d'agate, et il faut avoir soin en terminant de laisser de l'acide spirique en excès pour empêcher qu'il se forme de l'acide bibromospirique. On enlève ensuite l'acide non modifié en excès par des lavages avec de petites quantités d'alcool froid. Cela posé, on dissout l'acide bromospirique dans de l'alcool bouillant, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée; l'acide bromospirique se dépose peu à peu en prismes incolores brillants qui ressemblent à l'acide spirique. Il est peu soluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante, mais il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther. Sous l'influence de la chaleur, il fond, mais il s'est décomposé quand on a essayé de le sublimer, et a produit entre autres corps de l'acide bromophénique $= C^{12}H^{10}Br^{2}O^{2}$.

D'après l'analyse, il est composé de $\dot{H} + C^{14}H^{8}Br^{2}O^{5}$; toutefois, les résultats des nombreuses analyses, que je ne reproduirai pas ici, ne coïncident pas parfaitement avec la formule, mais on peut considérer ces écarts comme des erreurs d'observations qui sont dues en grande partie à la difficulté d'obtenir un produit parfaitement pur.

Il forme avec la potasse, la soude et l'oxyde ammonique, des sels cristallisables qui sont moins solubles dans l'eau que les spirates correspondants.

ACIDE BIBROMOSPIRIQUE. — Quand on fait réagir du brome en excès sur l'acide spirique jusqu'à refus complet, le brome remplace, à équivalents égaux, 2 équivalents d'hydrogène. Pour que cette substitution soit complète, il faut triturer pendant longtemps l'acide spirique avec du brome en excès et laisser ensuite l'excès de brome s'évaporer librement. On n'obtient pas l'acide à un degré de pureté suffisant en dissolvant l'acide dans l'alcool, le faisant cristalliser et répétant cette opération plusieurs fois de suite. Il vaut mieux pulvériser l'acide, le laver à grande eau, le dissoudre ensuite dans l'ammoniaque, et faire cristalliser le sel par l'évaporation spontanée. Il cristallise en aiguilles brillantes, qu'on redissout dans l'eau bouillante pour précipiter l'acide par de l'acide chlorhydrique, puis on le fait cristalliser plusieurs fois de suite dans l'alcool par l'évaporation spontanée.

L'acide bibromospirique cristallise en prismes courts et incolores, ou faiblement orangés. Il fond vers 150° et se décompose, comme le précédent, par la distillation sèche. Il est presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré à l'aide d'une douce chaleur, et en est précipité par l'eau. L'acide nitrique en dégage du brome et le convertit en acide nitropicrique. Les analyses de cette combinaison n'ont pas non plus conduit à des résultats aussi approchés de la composition théorique qu'on aurait pu le désirer; cependant ils n'en diffèrent pas de manière à laisser de doute sur la composition de l'acide, qui est $\dot{H} + C^{14}H^{6}Br^{4}O^{5}$.

Les sels qu'il forme avec les bases, même les sels alcalins, sont remarquablement peu solubles.

Le *sel potassique* peut s'obtenir directement en versant du brome goutte à goutte dans une dissolution de spirate potassique, tant que la coloration due au brome disparaît. La liqueur s'échauffe et ne tarde pas à déposer du bibromospirate potassique acide. On l'obtient à l'état cristallisé en le dissolvant dans l'alcool et laissant évaporer la dissolution; il cristallise en prismes incolores. Au moyen de l'acide chlorhydrique, on peut en précipiter l'acide bibromospirique.

ACIDE TRIBROMOSPIRIQUE. — M. *Cahours* a introduit dans un flacon de l'acide bibromospirique avec du brome en excès, et, après l'avoir bien bouché, il l'a exposé pendant trente jours à l'action du soleil. Il a ensuite décanté le brome en excès, lavé l'acide, et l'a dissous dans l'alcool, qui l'a déposé en petits prismes jaunâtres, durs et très cassants, qu'il a envisagés comme de l'acide tribromospirique $= \dot{H} + C^{14}H^{4}Br^{6}O^{5}$.

Les analyses s'écartent encore plus du calcul que celles des acides précédents, ce que M. *Cahours* attribue à la difficulté de l'obtenir à l'état de pureté. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther. Il produit avec les alcalis des sels peu solubles, mais cristallisables, dont les dissolutions donnent avec le nitrate plombique un précipité jaune, et avec le nitrate argentique un précipité rouge. La nature de cet acide est pour le moment encore assez problématique.

ACIDES CHLOROSPIRIQUES. — Quand on essaie de traiter l'acide spirique par le chlore, l'on ne peut guère empêcher qu'une grande partie de l'acide spirique passe immédiatement à l'état d'acide bichlorospirique, de sorte qu'il n'est pas possible d'isoler l'acide chlorospirique pour l'étudier séparément; il faut donc se borner au second. L'on obtient directement l'acide bichlorospirique, sous la forme d'un sel acide, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de spirate potassique. Il se forme un précipité cristallin gris, d'où l'on peut extraire l'acide bichlorospirique à l'aide de l'acide chlorhydrique. Il présente du reste la plus grande analogie avec l'acide bibromospirique.

Spirine. — M. *Ettling* (1) a trouvé que le spirite cuivrique produit par la distillation sèche un corps cristallisé qui est isomère avec l'acide spireux anhydre, mais qui est dépourvu de toute propriété électro-négative, et qui ne peut pas être converti en acide spireux. Il l'a appelé provisoirement *parasalicyle*, mais nous le désignerons par *spirine*, parce que la terminaison *yle* ne peut pas être employée pour un corps qui contient de l'oxygène.

Le spirite cuivrique devient vert-noirâtre foncé à 180°; à mesure que la température s'élève davantage, il devient brun foncé, et à 220° il est brun kermès. Pendant toute l'opération, il se dégage un mélange d'acide carbonique avec très peu d'oxyde carbonique, tandis qu'un corps oléagineux jaune-verdâtre passe à la distillation et dépose, surtout vers la fin de l'opération, des cristaux transparents de spirine. Lorsque la température a atteint 220°, il ne passe plus rien dans le récipient, et le résidu dans la cornue est une masse brune composée de spirate cuivreux et d'un corps résineux qui dégage des produits empyreumatiques si l'on continue plus longtemps la distillation.

Le liquide oléagineux est de l'acide spireux qui contient de la spirine en dissolution. On décante le liquide surnageant sur les cristaux, et on lave ces derniers avec de l'eau. Ensuite on agite le liquide avec une dissolution de potasse faible qui s'empare de l'acide spireux, et précipite la spirine sous forme de flocons blancs, qu'on redissout dans l'alcool, d'où la spirine se dépose à l'état cristallisé.

La spirine cristallise en prismes quadrangulaires incolores terminés par un pointement oblique. Les cristaux les plus beaux et les plus grands sont toujours ceux que dépose l'acide spireux pendant la distillation; à l'air ils deviennent mats à la surface. La spirine fond à 127°, et se réduit en un liquide jaunâtre qui se fige à 95° en masse rayonnée. A 180°, elle sublime sans altération et se dépose en aiguilles incolores; elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau produit un précipité laiteux dans la dissolution alcoolique de la spirine. L'hydrate potassique ne l'attaque pas, et quand on les fond ensemble, la spirine sublime sans altération, et l'eau la précipite inaltérée d'une dissolution alcoolique de potasse dans laquelle on l'a fait bouillir. La spirine est composée de $C^{14}H^{10}O^{3}$; elle est par conséquent isomère avec l'acide benzoïque anhydre et avec l'acide spireux. Les corps halogènes en chassent l'hydrogène, se substituent à la place de ce dernier, et donnent naissance à des produits de substitution cristallisés. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans l'altérer; mais sous l'influence de la chaleur la dissolution devient rouge jaunâtre, et, à une température plus élevée, elle de-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 77.

vient rouge salé et dégage de l'acide sulfureux. Après cette opération, l'eau ne produit pas de précipité dans la liqueur, qui renferme alors un acide sulfurique copulé dont le sel barytique est soluble. L'acide nitrique décompose la spirine avec dégagement de gaz oxyde nitrique ; il devient jaune et renferme au commencement de l'acide nitranilique, et ensuite de l'acide nitropicrique. La réaction est donc la même que celle que produit l'acide nitrique sur l'acide spireux.

ACIDE VALÉRIQUE. — Les données plus anciennes de M. *Dumas* sur l'acide volatil contenu dans les baies de *viburnum opulus*, qui, selon lui, est de l'acide valérique, et non de l'acide phocénique, ainsi qu'on l'avait cru pendant longtemps, viennent d'être confirmées par M. *de Moro* (1), qui a analysé le sel argentique de cet acide.

M. *Kraemer* (2) a trouvé qu'on peut aussi obtenir cet acide en soumettant à la distillation l'écorce de l'arbuste, et il a montré que l'acide qu'on se procure de cette manière est parfaitement identique avec celui que fournit la racine de la valériane.

M. *Wittstein* (3) a fait quelques expériences sur la meilleure méthode d'extraire cet acide de la racine de valériane. Il soumet à la distillation 20 livres de racines bien hachées avec 100 livres d'eau ; lorsque 30 livres d'eau ont passé à la distillation, il rajoute 30 livres d'eau pure dans l'alambic, recueille de nouveau 30 livres et rajoute une troisième fois 30 livres d'eau. Quand cette dernière eau a passé à la distillation, la racine est complétement épuisée et ne fournit plus d'acide. Le résidu dans la cornue contient encore de l'acide libre, mais c'est un acide non volatil que renferme en outre la racine de valériane. L'on voit, d'après cela, qu'il est tout-à-fait inutile d'ajouter de l'acide sulfurique avant la distillation, car l'acide valérique se trouve à l'état de liberté dans la racine.

On sature ensuite par du carbonate sodique l'eau acide qui a passé à la distillation, on évapore le sel à siccité, on le pèse, on le dissout dans un poids égal d'eau, et on le mélange dans une cornue avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on étend de deux fois son poids d'eau. La quantité d'acide sulfurique doit être calculée de manière à former avec la soude du bisulfate sodique, c'est-à-dire que, sur 5 p. de sel sec, il faut employer 4 p. d'acide sulfurique concentré. On peut pousser la distillation jusqu'à siccité. Suivant la richesse de la racine, on obtient 13 à 14 drachmes d'acide à l'état de $\dot{H}^3\bar{V}$. M. *Wittstein* s'est assuré, par une expérience particulière, qu'à cet état l'acide renferme 22,3 p. 100 d'eau, qui est précisément la quantité qui correspond à la formule indiquée.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 330.
(2) Archiv der Pharm., XL, 265, et XLIV, 37.
(3) Buchner's Rep., XXXVII, 289.

M. *Righini* (1) recommande de recueillir la racine au mois d'octobre, de la hacher, de la broyer ensuite avec de l'eau dans un mortier de marbre pour la réduire en bouillie, de l'exprimer fortement, de faire bouillir le suc exprimé dans une bassine avec de la craie lévigée ou avec du lait de chaux, jusqu'à ce que l'acide soit entièrement saturé, et de décomposer le précipité de valérate calcique par l'acide chlorhydrique. De cette manière, il a obtenu, à ce qu'il prétend, 160 grammes d'acide au moyen de 10 kilogrammes de racine, ce qui est 1/3 de plus que le maximum obtenu par M. *Wittstein*.

VALÉRATE FERRIQUE. — M. *Wittstein* a analysé le sel ferrique, qui se précipite lorsqu'on mélange une dissolution de valérate potassique neutre avec une dissolution de chlorure ferrique neutre. Ce précipité est une poudre rouge-brique foncé, qui a une faible odeur de racine de valériane. Il est composé de $2\dddot{\mathrm{Fe}}\,\overline{\mathrm{V}}^{3} + \dddot{\mathrm{Fe}}\,\overline{\mathrm{V}} + 2\dot{\mathrm{H}}$. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, cette dernière en sépare l'acide complétement, et l'on peut même en extraire l'acide par la distillation en chauffant avec précaution.

RÉACTION DISTINCTIVE DE L'ACIDE QUINIQUE. — M. *Stenhouse* (2) a indiqué la méthode suivante pour découvrir la présence de l'acide quinique dans des écorces. On fait bouillir 1/4 d'once de l'écocce pulvérisée avec de l'hydrate calcique, on décante la liqueur sans la filtrer, on la mélange avec de l'hyperoxyde manganique et la moitié de son poids d'acide sulfurique, et l'on soumet le tout à la distillation. Si l'écorce contient de l'acide quinique, on obtient au commencement de la distillation de la quinone que l'on reconnaît à sa couleur jaune, à son odeur particulière et aux autres réactions auxquelles le produit de la distillation donne naissance, savoir : à une coloration verte avec de l'eau de chlore et à une coloration brune ou noir-brun avec l'ammoniaque.

ACIDE CHÉLIDONIQUE. — M. *Lerch* (3) a fait une recherche très intéressante sur l'acide chélidonique, sous la direction de M. *Redtenbacher*. Cet acide a été découvert en 1838 par M. *Probst* dans la grande chélidoine ou éclaire (*chelidonium majus*); nous en avons donné une description assez détaillée dans le Rapport 1840, p. 169, mais il n'avait pas été analysé. La chélidoine appartient à la famille des papavéracées, et renferme, comme les pavots, des bases particulières et un acide qui a de l'analogie avec l'acide méconique ; cette circonstance a engagé M. *Lerch* à faire une étude complète des acides de cette famille de végétaux, et celle de l'acide chélidonique en est le commencement.

Cet acide est répandu dans toutes les parties de la plante qui en ren-

(1) Journ. de Chim. méd., juillet 1845, p. 364.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 100.
(3) Correspondance privée.



ferme le plus pendant la floraison. La jeune plante n'en renferme qu'une trace, mais elle contient en revanche une quantité d'acide malique assez considérable pour qu'il y ait de l'avantage à l'extraire de cette plante. Pendant la floraison, la plante renferme aussi de l'acide malique et en outre un autre acide, peut-être de l'acide fumarique. L'acide chélidonique n'est en général pas abondant dans la chélidoine, même à l'époque où elle en contient le plus, et il y est combiné avec des bases végétales et avec de la chaux.

Pour préparer l'acide chélidonique, on exprime la plante fraîche, on fait coaguler le suc par l'ébullition, on filtre, on ajoute un peu d'acide nitrique et l'on précipite par le nitrate plombique ; le chélidonate plombique est insoluble dans l'acide nitrique dilué et se précipite, tandis que le malate plombique reste en dissolution.

Quand on ajoute une quantité convenable d'acide nitrique libre, le précipité est pesant et se rassemble vite ; quand on en ajoute trop peu, le précipité est léger et volumineux, et contient du malate plombique, et si l'on en ajoute trop, le chélidonate plombique ne se précipite qu'en partie ou même pas du tout. Il n'est guère possible de dire d'avance la proportion qu'il convient d'ajouter, puisqu'elle dépend de la quantité d'acide que renferme la plante, et qui varie ; toutefois il vaut mieux en employer trop peu que trop, parce qu'on peut facilement séparer plus tard l'acide malique. Il faut avoir soin en outre de ne pas continuer à ajouter du nitrate plombique quand il ne produit plus de précipité, parce qu'alors le précipité se redissout de nouveau.

Le précipité est cristallin et coloré, et contient réellement un sel double de chélidonate calcique et de chélidonate plombique. On le décompose, en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré ; mais la décomposition s'opère tout aussi lentement que celle de l'oxalate plombique, et l'on est obligé de temps à autre de décanter la liqueur acide, de la remplacer par de l'eau pure, et de continuer ainsi de suite pendant plusieurs jours.

On obtient de cette manière une liqueur acide très colorée, qui contient du chélidonate calcique acide et de l'acide chélidonique libre. On la sature à chaud par de la craie (en ajoutant ou non du charbon animal, qui cependant est rarement nécessaire), et l'on obtient du chélidonate calcique en dissolution dans la liqueur bouillante, tandis que la matière colorante se combine avec la craie, de telle façon que le sel calcique, qui cristallise par le refroidissement, est incolore.

On décompose ensuite ce sel par du carbonate ammonique, on filtre, on concentre la liqueur par l'évaporation, et on la mélange avec le double de son volume d'acide chlorhydrique convenablement dilué. L'acide chélidonique se sépare complétement, tout le liquide se prend en une bouillie d'aiguilles cristallines, que l'on fait égoutter, qu'on lave avec un peu d'eau

pour enlever l'acide chlorhydrique, et que l'on soumet ensuite à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, en continuant l'évaporation.

L'acide qu'on obtient ainsi présente de longues aiguilles soyeuses et incolores, tandis que l'acide qui se dépose par le refroidissement rapide d'une dissolution bouillante et saturée, offre de petites aiguilles accolées les unes aux autres. Les premières perdent à 100° une plus forte proportion d'eau que les secondes.

L'acide chélidonique perd de l'eau de cristallisation par l'efflorescence dans l'air sec et dans l'exsiccateur. A 100° il retient encore 1 atome d'eau, dont il ne perd à 150° que la moitié, c'est-à-dire qu'il reste 1 atome d'eau sur 2 atomes d'acide. Il ne commence à se décomposer que vers 210°.

Cet acide est un peu soluble dans l'alcool. Les acides étendus n'en dissolvent pas plus que l'eau; la dissolution dans l'acide chlorhydrique bouillant le dépose sans altération par le refroidissement. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans le décomposer; à chaud, il se dégage un gaz, et la liqueur devient jaune. Sous l'influence de l'ébullition, la dissolution devient d'un beau rouge pourpre; mais si l'on continue à faire bouillir, elle dégage de l'acide sulfureux et devient brune. L'acide nitrique ne le convertit pas en acide oxalique, mais, à ce qu'il paraît, en un autre acide qui n'a pas encore été examiné.

Avant de rendre compte des expériences analytiques sur la composition de cet acide, je dois préalablement faire connaître le point de vue sous lequel M. *Lerch* l'envisage. L'acide chélidonique, selon lui, est un acide tribasique, qui, à l'état hydraté, est combiné avec 3 atomes d'eau qui peuvent être remplacés par des bases. Il donne lieu à trois séries de sels; dans la première série les sels contiennent 1 atome d'acide et 1 atome de base. Tous ces sels sont acides. Dans la seconde série, l'acide est combiné avec 2 atomes de base, et forme des sels neutres et incolores; enfin dans la troisième série, l'acide est combiné avec 3 atomes de base, et les sels sont neutres aussi, mais jaunes.

L'analyse du chélidonate argentique bibasique a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	20,69	14	20,64
Hydrogène . . .	0,78	6	0,74
Oxygène. . . .	21,53	11	21,62
Oxyde argentique.	57,00	2	57,00

d'où il résulte que le sel est composé de $2\,\dot{A}g + C^{14}H^6O^{11}$, qui représente la formule empirique. Or, quand un sel bibasique se combine avec un troisième atome de base, il s'en sépare un atome d'eau, et c'est pour cela que M. *Lerch* a envisagé le sel, dont nous venons de reproduire l'analyse, comme un sel tribasique. Il a supposé qu'un atome d'eau, que je

n'ai pas séparé des éléments de l'acide, fait réellement fonction d'eau basique, et il considère la formule

$$\left.\begin{matrix}2\dot{A}g\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} + C^{14}H^{4}O^{10}$$

comme étant la véritable formule empirique de l'acide. En effet, toutes les analyses qu'il a faites de chélidonates tribasiques s'accordent avec cette formule. Je citerai ici comme exemple l'analyse du sel plombique :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	15,90	14	16,78
Hydrogène. . .	0,52	4	0,40
Oxygène. . . .	16,52	10	15,98
Oxyde plombique.	67,06	3	66,84

$= 3\ \dot{P}b + C^{14}\ H^{4}\ O^{10}$.

Sous ce point de vue l'on peut saisir plus facilement les relations qui existent entre l'acide et l'eau qu'il contient. L'acide qui cristallise en longues aiguilles, pendant l'évaporation prolongée de la dissolution, perd 12,79 p. 100 d'eau par la dessiccation à 100°. Les petites aiguilles qui se forment par le refroidissement rapide perdent, au contraire, seulement 8,91 p. 100 d'eau à 100°.

L'analyse de l'acide séché à 100° a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	45,40	14	45,68
Hydrogène. . .	2,36	8	2,17
Oxygène. . . .	52,24	12	52,18

Si maintenant la formule de l'acide est $C^{14}\ H^{6}\ O^{11}$, celle de l'acide séché à 100° est $\dot{H} + C^{14}\ H^{6}\ O^{11}$, et celle de l'acide séché à 150° est $\dot{H} + 2\ C^{14}\ H^{6}\ O^{11}$; mais si $C^{14}\ H^{6}\ O^{11}$ contient 1 atome d'eau combiné, la formule de l'acide devient $2\ \dot{H} + C^{14}\ H^{4}\ O^{10}$, et celle de l'acide séché à 150° $3\ \dot{H} + 2\ C^{14}\ H^{4}\ O^{10}$. Le poids atomique de cet acide hydraté est 2301,6. Dès lors on trouve très facilement par un calcul bien simple que les grandes aiguilles cristallines les plus hydratées perdent 2 atomes d'eau à 100°, et que les petites aiguilles n'en perdent qu'un atome.

Le premier hydrate est par conséquent $C^{14}\ H^{6}\ O^{11} + 3\ \dot{H}$ ou $C^{14}\ H^{4}\ O^{10} + 4\ \dot{H}$, et le second $C^{14}\ H^{6}\ O^{11} + 2\ \dot{H}$, ou bien $C^{14}\ H^{4}\ O^{10} + 3\ \dot{H}$. M. *Lerch* considère les secondes alternatives comme les plus exactes.

Chélidonates uni- et bibasiques. — On obtient les seconds en neutra-

lisant l'acide exactement par des carbonates. Ils sont incolores, généralement solubles dans l'eau, et contiennent de l'eau de cristallisation que la plupart retiennent avec assez de force pour ne l'abandonner qu'à une température supérieure à 100°.

Les sels unibasiques, ou, en d'autres mots, les sels acides simples s'obtiennent en mélangeant les sels bibasiques avec plus d'un atome d'acide et en évaporant jusqu'à la cristallisation. M. *Lerch* n'a préparé que le sel sodique, et s'est assuré qu'avec certaines bases ils ne se produisent pas. Quand on mélange les sels neutres avec de l'acide chlorhydrique, ils donnent lieu à des sels qui renferment un plus grand excès d'acide, savoir 2 atomes d'acide sur 1 atome de base, et dans lesquels l'acide ne sature que 1/2 atome de base ou le quart de la quantité que contiennent les sels bibasiques.

Le *sel potassique* paraît ne pas avoir été examiné dans ces différents degrés de saturation.

Le *sel sodique*, $\dot{Na}^2 + C^{14} H^6 O^{11}$, a été obtenu par la décomposition du sel calcique par le carbonate sodique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter de ce dernier sel en excès, ni d'opérer la décomposition dans une dissolution trop concentrée, parce que sans cela on obtient facilement un sel tribasique jaune. Ce sel est doué d'une si grande solubilité dans l'eau chaude et dans l'eau froide qu'il est difficile de l'obtenir en cristaux distincts, et par l'évaporation spontanée il grimpe volontiers le long des parois. On peut cependant l'obtenir en petites aiguilles brillantes qui contiennent 7 atomes ou 21,05 p. 100 d'eau de cristallisation, dont 5 atomes ou 15,05 p. 100 s'échappent dans l'air sec par l'efflorescence, et les 2 autres entre 150° et 160°. Après cela le sel est anhydre, ou du moins il ne contient que l'atome d'eau problématique, dont nous avons parlé plus haut, et qui ne peut en être chassé qu'à une température où le sel se décompose.

Le *bichélidonate sodique* s'obtient par l'évaporation de la dissolution du sel précédent, à laquelle on a ajouté un excès d'acide. Il cristallise en aiguilles fines, et est composé de

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^6O^{11} + 3\dot{H}.$$

L'un des atomes de base est par conséquent remplacé par de l'eau.

Le *quadrichélidonate sodique* s'obtient en mélangeant la dissolution du sel neutre avec de l'acide chlorhydrique et en évaporant jusqu'à la cristallisation.

Elle dépose un sel aciculaire composé de :



$$\left.\begin{matrix}\dot{N}a \\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^{6}O^{11} + \dot{H}^{2}C^{14}H^{6}O^{11} + 3\dot{H}.$$

Le nom de quadrichélidonate fait allusion à la circonstance que ce sel contient sur 1 atome de soude quatre fois plus d'acide que le sel neutre.

Le *sel ammonique* s'obtient en décomposant une dissolution saturée et bouillante du sel calcique par de l'ammoniaque en excès. L'ammoniaque ne donne jamais naissance à un sel tribasique jaune, quelque grand que soit l'excès qu'on en ajoute. On évapore ensuite la dissolution filtrée à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce qu'elle cristallise par le refroidissement, pendant lequel elle dépose des aiguilles prismatiques blanches et soyeuses, qui contiennent 3 atomes d'eau, $= \dot{A}m^{2} C^{14} H^{6} O^{11} + 3 \dot{H}$, qu'elles perdent par l'efflorescence à la chaleur. Lorsqu'on abandonne la dissolution de ce sel à l'évaporation spontanée, elle se prend finalement en masse transparente, composée d'aiguilles capillaires, qui sont aussi longues que le vase est large, et qui, lorsqu'on fait égoutter le liquide, présentent exactement l'aspect d'un feutre formé d'aiguilles capillaires extrêmement fines et d'un blanc d'argent. La dissolution du sel neutre perd facilement un peu d'ammoniaque, et acquiert une réaction acide quand on l'évapore rapidement. Lorsqu'on sèche le sel à 100°, il perd 1 atome d'eau de plus que les 3 atomes indiqués dans la formule, de sorte que le résidu peut être exprimé par la formule $2 \dot{A}m + C^{14} H^{4} O^{10}$. Le sel ammonique abandonne par conséquent à une chaleur modérée l'atome d'eau qu'on ne peut chasser des autres sels bibasiques qu'à une température à laquelle l'acide se décompose. Quand on expose le sel à une température plus élevée, il dégage de l'ammoniaque, en partie carbonatée, et se convertit en un corps acide, doué de propriétés différentes, mais qui n'a pas été examiné d'une manière plus approfondie.

Le *sel barytique* est peu soluble, et se précipite sous forme d'une poudre cristalline, quand on ajoute peu à peu de l'eau de baryte à une dissolution saturée et bouillante de l'acide. La liqueur dépose ensuite pendant le refroidissement de petits grains cristallins diaphanes, qui sont le même sel.

A l'état sec, il ressemble à une farine cristalline blanche. Il est composé de $2\dot{B}a + C^{14}H^{6}O^{11} + \dot{H}$, et exige une température très supérieure à 100° pour être débarrassé de cet atome d'eau.

Quadrichélidonate barytique. Quand on dissout le sel neutre dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore la dissolution, elle dépose de petites écailles cristallines de quadrichélidonate barytique qui contiennent 2 at. d'eau de cristallisation,

$$\left.\begin{matrix}\dot{B}a \\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{14}H^{6}O^{11} + \dot{H}^{2}C^{14}H^{6}O^{11} + 2\dot{H}.$$

Le *sel calcique* est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout bien dans l'eau chaude et cristallise, pendant le refroidissement, en aiguilles prismatiques soyeuses d'un blanc éblouissant. L'eau mère n'en retient qu'une très faible quantité. Ces cristaux renferment 5 at. d'eau de cristallisation, qui ne s'échappent qu'en partie à 100°, et en totalité à 150°.

Le *quadrichélidonate* s'obtient de la même manière que le sel barytique correspondant, auquel il ressemble parfaitement; il contient comme lui 2 at. d'eau de cristallisation.

Chélidonate ferreux. On obtient une dissolution de ce sel en dissolvant des tournures de fer dans l'acide chélidonique; le fer s'y dissout avec dégagement d'hydrogène. On ne l'a pas préparé à l'état solide parce qu'il se suroxydait pendant l'évaporation et qu'il produisait un précipité jaune de sel tribasique.

Le *sel plombique* se prépare en versant goutte à goutte du chélidonate calcique dans une dissolution étendue de nitrate plombique. Il se sépare peu à peu sous forme d'aiguilles déliées ou d'écailles qui se tassent rapidement. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'acide nitrique très dilué; mais il se dissout facilement dans les sels plombiques et dans l'acide nitrique concentré. Il contient 1 at. d'eau de cristallisation $= \dot{P}b^{2} + C^{14}H^{6}O^{11} + \dot{H}$. En présence de sel calcique en excès, le précipité qui se forme est un sel double, dans lequel un des atomes d'oxyde plombique est remplacé par de la chaux. C'est ce sel qui se forme ordinairement lorsqu'on précipite le suc de la grande chélidoine par le nitrate plombique. L'acide nitrique convertit le sel plombique en quadrichélidonate qui n'a pas été examiné.

Sel argentique. La meilleure manière de le préparer consiste à le précipiter du sel calcique par double décomposition. On chauffe la liqueur jusqu'à ce que le sel soit redissous, puis on abandonne la dissolution à la cristallisation. Il forme de grandes aiguilles soyeuses qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau pure. Il se conserve à l'air, et même à 100° sans noircir, et est anhydre $= \dot{A}g^{2}C^{14}H^{6}O^{11}$. Il ne s'altère pas à 130°, mais entre 140° et 150° il commence à noircir et se décompose avec une faible déflagration. Il est insoluble dans l'alcool et soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

Chélidonates tribasiques. Quand on mélange les sels bibasiques avec un excès de base, ils deviennent jaunes et se combinent avec un nouvel atome de base. Dans cette opération, la neutralité n'éprouve aucun changement, car les sels tribasiques sont aussi neutres que les sels bibasiques.

Toutefois, ce ne sont que les alcalis fixes et les terres alcalines qui produisent directement des sels tribasiques. L'ammoniaque ne produit un sel tribasique ni à chaud ni à froid; mais si l'on traite un chélidonate bibasique à base plus forte ou plus faible par de l'ammoniaque, cette dernière détermine la formation d'un sel tribasique de la base fixe, et cela non point parce qu'un équivalent d'oxyde ammonique entre dans la composition du sel tribasique, mais parce que l'ammoniaque s'empare de la quantité d'acide chélidonique nécessaire pour former du chélidonate ammonique bibasique, et que le reste produit un sel tribasique avec l'autre base.

La formation de ces sels tribasiques donne lieu à une réaction fort remarquable. Voici en quoi elle consiste : lorsqu'on ajoute l'hydrate libre de la base au sel bibasique, de l'eau de chaux par exemple, à une dissolution de chélidonate calcique bibasique, la dissolution devient alcaline, sans qu'il se forme de sel tribasique; mais dès qu'on chauffe le mélange, la réaction alcaline disparaît, la liqueur devient jaune, et le sel tribasique se forme. Ceci prouve évidemment que la transformation ne s'opère qu'en faveur de la chaleur. Il en résulte qu'à l'état anhydre ces sels sont composés de $3\dot{R} + C^{14}H^{4}O^{10}$, et que le sel bibasique a perdu 1 at. d'eau qui ne peut pas être séparé des sels bibasiques à une température inférieure à 200°, circonstance qui avait engagé M. *Lerch* dès le commencement à envisager l'acide comme étant composé de $C^{14}H^{4}O^{10}$.

Les carbonates potassique et sodique qu'on fait bouillir avec une dissolution de chélidonate alcalin bibasique dégagent à la longue de l'acide carbonique et donnent naissance au sel tribasique.

Ces sels jaunes sont solubles dans les alcalis et se déposent de ces dissolutions sous forme de cristaux jaunes. Ils jouissent d'une si grande propriété colorante, qu'une seule goutte de ces sels communique une couleur jaune à de grandes quantités d'eau. Les sels terreux ou métalliques sont très peu solubles, et plusieurs d'entre eux sont complétement insolubles. Exposés à l'air, ils en absorbent peu à peu l'acide carbonique et repassent à l'état de sels bibasiques en perdant leur couleur. Ils reproduisent également des sels bibasiques incolores lorsqu'on sature le troisième atome de base par un autre acide. Le troisième atome de base est en général retenu avec une affinité beaucoup plus faible, de sorte que ces sels ont une tendance très prononcée à se transformer en sels bibasiques. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Le *sel potassique* s'obtient directement au moyen de l'hydrate potassique et du sel bibasique. Quand on mélange une dissolution concentrée du sel bibasique avec une dissolution de potasse dans l'alcool, le sel tribasique se précipite à l'état cristallin; on enlève ensuite la potasse en excès par des lavages à l'alcool, et l'on redissout le précipité dans un peu

d'eau bouillante, qui dépose des cristaux jaune-foncé pendant le refroidissement. Il est parfaitement neutre et doit être séché dans le vide, ou tout au moins à l'abri de l'acide carbonique, car il absorbe l'acide carbonique de l'air, se décolore peu à peu, et prend une réaction alcaline en vertu du carbonate potassique nouvellement formé. Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique en excès, le chélidonate potassique se détruit à la longue et est remplacé par de l'oxalate potassique.

Le *sel barytique* s'obtient le plus facilement en traitant le sel bibasique par l'ammoniaque avec le concours de la chaleur. Il constitue une poudre jaune, peu soluble dans l'eau, et contenant 5 at. d'eau de cristallisation qui ne peuvent pas en être chassés à 100°.

Le *sel calcique* se prépare de la même manière; mais on peut aussi l'obtenir en faisant bouillir le sel bibasique avec de l'eau de chaux; toutefois de cette manière il peut facilement se trouver mélangé avec du carbonate calcique. Il présente une poudre jaune amorphe, peu soluble dans l'eau, et contenant 5 at. d'eau qui ne s'échappent pas à 100°.

Le *sel ferrique* se forme par l'oxydation à l'air du sel ferreux bibasique; deux atomes d'oxyde ferreux donnent lieu à 1 at. d'oxyde ferrique qui forme directement le sel tribasique. Il peut aussi être préparé en précipitant le chlorure ferrique neutre par le sel potassique tribasique. Le précipité est d'un jaune sale rougeâtre, il est inaltérable à 100° et anhydre. Il est très peu soluble dans l'eau; mais il se dissout dans une dissolution de chlorure ferrique. Si l'on expose ensuite cette dissolution à l'air, elle se décompose peu à peu; la couleur devient d'abord plus foncée par la formation d'oxyde ferrico-ferreux, puis ce dernier se suroxyde davantage, et la couleur s'éclaircit de nouveau. L'acide chélidonique se métamorphose aussi pendant cette opération et produit un acide qui n'a pas été examiné.

Le *sel plombique* s'obtient à l'état anhydre par l'ébullition d'un mélange de sel bibasique avec de l'ammoniaque. Quand on traite la dissolution du sel bibasique par l'eau de Goulard, on obtient un précipité jaune plus pâle qui contient 2 at. d'eau de cristallisation, qui peuvent en être chassés par l'ébullition. Ce sel se décompose pendant le lavage; l'eau en extrait une partie de l'acide et laisse un sel plus basique, dont l'oxyde plombique se carbonate aux dépens de l'air. Le sel tribasique neutre est une poudre jaune-citron amorphe, qui devient orange par le lavage en se convertissant en sel basique. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans des dissolutions de sels plombiques. Quand on précipite par de l'eau de Goulard un mélange d'un chélidonate tribasique et d'ammoniaque, on obtient une poudre orange qui est un sel basique = $6\dot{P}b + C^{14}H^4O^{10}$.

Sel argentique. La meilleure manière de le préparer est de précipiter

une dissolution de chélidonate potassique neutre par du nitrate argentique neutre. Il est d'un beau jaune citron, mais il s'altère facilement pendant le lavage ; il devient verdâtre et ne se dissout ensuite plus sans résidu dans l'ammoniaque caustique.

Le nitrate argentique, mélangé avec de l'ammoniaque, produit dans une dissolution de chélidonate calcique bibasique un précipité qui a le même aspect, mais qui contient 1 at. de chaux et 2 at. d'oxyde argentique combinés avec 1 at. d'acide, et qui est anhydre comme le sel argentique pur.

Les *sels chromique et antimonique* s'obtiennent aussi par double décomposition, et sont des précipités qui n'ont pas été examinés.

Je suis entré dans beaucoup de détails sur cette recherche, et ai exposé les mêmes vues théoriques que M. *Lerch*. L'acide chélidonique paraît être une des preuves les plus frappantes de l'existence d'acides polybasiques, et je suis convaincu que le lecteur sera satisfait de ce qui en a été dit. Je vais montrer actuellement comment des théories superficielles qui s'adaptent facilement aux caractères extérieurs cachent les relations intimes et empêchent de les chercher dans les cas où cela est possible.

L'acide chélidonique contient 10 ou 11 atomes d'oxygène. Ce nombre dénote que cet acide est une combinaison copulée, et la propriété de donner naissance à des sels bibasiques neutres est la preuve qu'il doit contenir 2 atomes d'un acide combiné avec 1 atome de copule. Le nombre le plus élevé d'équivalents d'hydrogène qu'il renferme est 8, et dans les sels tribasiques 2 ; cette circonstance semble indiquer que l'hydrogène ne fait partie ou que de la copule seule ou que de l'acide seul. Je ferai observer toutefois que ces réflexions ne sont qu'une théorie de probabilité qui, j'espère, sera une fois démontrée par des faits. Une copule qui ne serait composée que de carbone et d'oxygène, n'ayant pas l'analogie avec d'autres semblables en sa faveur, est par cela même peu vraisemblable. Il faut donc que ce soit l'acide qui ne contienne que du carbone et de l'oxygène, tandis que la copule renferme en outre de l'hydrogène. Parmi les acides connus qui sont dépourvus d'hydrogène, nous ne pouvons guère choisir que l'acide oxalique. L'affinité puissante de cet acide s'accorde bien avec celle de l'acide chélidonique, qui précipite la chaux et l'oxyde plombique de leurs dissolutions dans l'acide nitrique, et qui retient si opiniâtrément la chaux. La propriété du chélidonate potassique de donner lieu à de l'oxalate potassique, quand on le fait bouillir longtemps avec de la potasse caustique, en vertu de la dissolution de la copule par l'alcali, est aussi d'accord avec notre supposition, ainsi que la propriété de l'acide de former avec des bases des sels acides dans lesquels on peut considérer la base comme étant contenue sous la forme de bi- et de quadroxalate.

En admettant par conséquent que 2 atomes du corps acide sont combinés avec 1 atome de copule, il en résulte que l'acide contient 2 atomes d'acide oxalique, 4 C + 6 O, et si on les retranche de $C^{14} H^{6} O^{11}$, il reste $C^{10} H^{6} O^{5}$ pour la copule. La formule rationnelle de l'acide chélidonique serait d'après cela $2 \dddot{C} + C^{10} H^{6} O^{5}$. La formule de l'acide qui cristallise par le refroidissement rapide de la dissolution est $2 \dot{H} \dddot{C} + C^{10} H^{6} O^{5}$, et l'acide, qui cristallise lentement pendant l'évaporation, contient 1 atome d'eau de plus. L'acide qui a été séché à 100° ne renferme que 1 atome d'eau sur 2 atomes d'acide oxalique, et celui qui a été séché à 150° contient 1 atome d'eau sur 4 atomes d'acide oxalique.

Tout ce qui tient aux combinaisons bibasiques et acides s'explique dans cette hypothèse le plus facilement du monde.

En revanche, l'idée que l'acide dans les sels tribasiques est le même que dans les sels bibasiques repose évidemment sur une erreur que la notion d'acides polybasiques a empêché d'apercevoir. M. *Lerch* envisage au fond tous ces sels comme des sels tribasiques, et suppose qu'un atome d'eau de l'acide joue le rôle de base. Mais si l'on admet que $C^{14} H^{6} O^{11}$ contient 1 atome d'eau, sous forme d'eau basique, il faudrait nécessairement que 1 équivalent d'ammoniaque se combinât avec cet atome d'eau pour former 1 atome d'oxyde ammonique, d'où il résulterait que l'oxyde ammonique pourrait aussi former un sel tribasique, ce qui n'a pas lieu, d'après ce que nous avons vu; et d'un autre côté si la copule de l'acide retient 2 H + O avec une plus grande force que celle qui dans l'oxyde ammonique lie l'ammoniaque à l'eau, il est évident que dans ce cas il ne peut pas se former un sel tribasique, et que la copule n'est pas $C^{14} H^{4} O^{4} + \dot{H}$, mais $C^{14} H^{6} O^{5}$.

Qu'un sel neutre puisse se combiner avec 50 p. 100 d'une base puissante, telle que la potasse, et malgré cela rester neutre, est une idée qu'on ne peut pas aborder. Il faut nécessairement que la réaction engendre un nouvel acide qui sature exactement l'alcali en excès : or il n'est point rare de voir des corps neutres se convertir en acides sous l'influence de bases, soit en s'assimilant les éléments de 1 atome d'eau, soit en éliminant ces éléments de leur composition, et rester acides tant qu'ils sont combinés avec la base, mais reprendre leur état primitif lorsqu'en présence d'eau on les sépare de la base. Les expériences ont prouvé que dans les sels tribasiques, la copule contient 1 atome d'eau de moins; elle est composée de $C^{10} H^{4} O^{4}$, qui non seulement est un acide, mais un acide coloré, qui toutefois n'existe qu'en combinaison avec la base.

M. *Lerch* a montré par des expériences que cette modification de la copule des sels bibasiques, en vertu de laquelle elle donne lieu au corps jaune, peut aussi être engendrée par une élévation de température. Il a

exposé du chélidonate calcique et plombique bibasique à 200°, et a obtenu des sels jaunes qui étaient composés de $2\,\dot{R}\,\dddot{\mathrm{C}} + C^{10}H^{4}O^{4}$.

D'après cela, l'acide chélidonique bibasique n'est pas identique à l'acide chélidonique tribasique, et ne devrait pas être désigné par le même nom. On pourrait momentanément appeler l'acide jaune acide ^{a}chélidonique, et l'acide incolore acide ^{b}chélidonique.

Le sel ammonique bibasique éprouve à 100° une modification analogue, sans devenir jaune; mais il est évident que le nouveau sel est d'une nature différente. Il est probable que ce n'est pas la copule qui perd 1 atome d'eau, mais qu'un des atomes de l'oxyde ammonique se décompose, abandonne 1 atome d'eau, et qu'un équivalent d'hydrogène se combine avec 1 atome d'oxygène de l'acide oxalique, pour former un amidate ammonique, contenant 1 atome d'eau de cristallisation.

L'acide chélidonique a de l'analogie avec les acides sulfosuccinique, sulfobenzoïque et autres. Il ressemble en outre au premier, en ce qu'ils produisent tous deux des sels bi- et tribasiques; mais dans l'acide sulfosuccinique, la copule, $C^{8}H^{6}O^{5}$, est toujours acide, de sorte que les sels bibasiques rougissent le papier de tournesol.

M. *Lerch* a cherché à prouver que l'acide méconique est d'une nature analogue à l'acide chélidonique, et il se propose de traiter ce sujet à fond dans un autre Mémoire.

On ne peut plus guère douter que plusieurs acides connus, et qui ont été étudiés, soient composés d'une manière analogue, c'est-à-dire qu'ils contiennent plus d'un atome d'un oxyde chimiquement actif sur un atome de copule, et que d'autres renferment sur un atome d'oxyde actif, peut-être plus d'un atome de copule, ou du moins une copule, composée elle-même de deux ou de plusieurs corps composés. La recherche des moyens propres à les séparer et à les étudier à l'état isolé, s'il est possible, est un but important que nous devons chercher à atteindre par nos investigations.

ACIDE TANNIQUE DES NOIX DE GALLES. — L'acide tannique et l'acide gallique appartiennent évidemment à cette classe d'acides dont la composition rationnelle présente quelque analogie avec celle de l'acide précédent, et dont les combinaisons sont sujettes à des métamorphoses résultant de l'introduction ou de l'élimination d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions de l'eau, et qu'on avait envisagé jusqu'à présent comme de l'eau basique. Nous sommes cependant encore bien éloigné d'avoir trouvé les éléments nécessaires pour asseoir une opinion vraisemblable sur leur composition rationnelle.

M. *Büchner* jun. (1) a fait, sous la direction de M. *Liebig*, de nouvelles expériences très soignées sur ces acides.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 175 et 249.

Tannates. L'acide tannique qui a servi dans ces expériences avait été extrait des noix de galles.

Sel potassique. La meilleure manière de l'obtenir est de verser goutte à goutte une dissolution alcoolique d'hydrate potassique dans une dissolution alcoolique de l'acide pas trop concentrée; le sel potassique, insoluble dans l'alcool, se précipite en flocons blancs et légers. On cesse d'ajouter de la potasse dès qu'il se forme à la surface de la liqueur des veines rouges qui indiquent que l'acide tannique commence à être altéré par la potasse; on filtre, on exprime le sel potassique après l'avoir lavé avec de l'alcool, et enfin on le sèche dans le vide. Il constitue une masse terreuse blanche et poreuse, qui est très soluble dans l'eau, mais qui devient verdâtre sous l'influence de l'air.

Après avoir été séchée à 100°, elle a fourni à l'analyse par combustion (1) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	45,074	54	45,534
Hydrogène . .	3,071	44	3,082
Oxygène. . .	37,620	34	38,165
Potasse . . .	13,235	2	13,219

Il y a déjà fort longtemps que M. *Liebig* a cherché à prouver que la formule empirique de cet acide est $C^{18} H^{16} O^{12}$, que la formule rationnelle est $C^{18} H^{10} O^{9} + 3 \dot{H}$, que cet acide est un acide tribasique, et qu'il renferme par conséquent 3 atomes d'eau, faisant fonction de base. D'après cette opinion, le sel qui a été analysé est composé de :

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{18}H^{10}O^{9} + 2\dot{H}^{3}C^{18}H^{10}O^{9}.$$

Le *sel sodique* s'obtient à peu près de la même manière; on dissout l'acide et la soude séparément dans de l'alcool à 80 p. 100 (la préparation réussit moins bien quand on emploie de l'alcool plus faible ou plus fort), de manière à avoir des dissolutions un peu diluées; puis on verse celle de l'alcali dans celle de l'acide. Le sel sodique se précipite sous forme de flocons blancs, qui, après avoir été lavés, exprimés et séchés dans le vide, présentent une masse terreuse blanche ou jaunâtre. Quand il sèche lentement, il devient vert à la surface.

(1) M. *Buchner* a employé dans ses calculs les anciens poids atomiques. J'ai recalculé ses analyses en employant les nouveaux poids atomiques corrigés, de sorte que les résultats numériques indiqués ici sont les résultats de mes calculs.

Le sel séché à 100° est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	46,814	47,032	90	47,052
Hydrogène. . . .	3,337	3,438	72	3,427
Oxygène	39,117	38,567	56	38,972
Soude	10,732	10,963	4	10,849

$$=2\left.\begin{matrix}\dot{Na}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^{18}H^{10}O^9 + 8\dot{H}^3C^{18}H^{10}O^9.$$

Puisque les résultats analytiques recalculés s'accordent si bien avec la composition empirique exposée par M. *Buchner*, et qu'il serait fastidieux de soumettre toutes les autres analyses à un nouveau calcul, je me contenterai dans ce qui suit d'indiquer simplement les formules, et pour les rendre plus faciles à saisir au premier coup d'œil, je désignerai $C^{18}H^{10}O^9$ par $\overline{Qt}$. Dans cette supposition, le symbole du sel potassique est :

$$\begin{matrix}\dot{K}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\ \overline{Qt}+2\dot{H}^3\overline{Qt}, \quad \text{et celui du sel sodique} \quad 2\begin{matrix}\dot{Na}^2\\ \dot{H}\end{matrix}\ \overline{Qt}+3\dot{H}^3\overline{Qt}.$$

Le *sel ammonique* se prépare d'une manière analogue. On dissout de l'acide tannique dans de l'alcool anhydre, et l'on fait passer dans la dissolution un courant de gaz ammoniac anhydre, tant qu'il produit un précipité pulvérulent blanc. Si la dissolution est peu diluée, le sel forme un magma blanc, qu'on peut laver avec de l'alcool et qu'on sèche dans le vide. Il est très soluble dans l'eau; mais il devient rapidement brun sous l'influence de l'air. Dans l'alcool hydraté il absorbe l'eau et forme un sirop liquide. Il est composé de $\dot{A}m\,\overline{Qt} + \dot{H}^3\,\overline{Qt}$. Cette composition est remarquable en ce qu'elle ne contient qu'un atome d'oxyde ammonique combiné avec $\overline{Qt}$, tandis que les sels précédents contiennent 2 atomes d'alcali; l'acide a en outre perdu les 2 atomes d'eau qui font le complément de la base, dans l'hypothèse que l'acide est un acide tribasique.

Le *sel barytique* présente deux degrés de combinaison. *a.* Quand on verse une dissolution du sel sodique, mentionné plus haut, dans une dissolution de chlorure barytique, on obtient un précipité blanc, pulvérulent et léger, insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude. Pendant le lavage et la dessiccation, il éprouve un commencement d'altération et devient rougeâtre. Il est composé de :

$$3\begin{matrix}\dot{Ba}\\ \dot{H}^2\end{matrix}\overline{Qt}+\dot{H}^3\overline{Qt}+3\dot{H},$$

les derniers atomes d'eau devant être envisagés comme de l'eau de cristallisation, bien qu'ils ne soient pas chassés à 100°.

b. Quand on mélange une dissolution d'acide tannique dans l'eau bouillante avec du carbonate barytique humide et récemment précipité, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, qu'on filtre et qu'on précipite la dissolution par l'alcool anhydre, il se forme une poudre blanche fine, qui, d'après les analyses de M. *Buchner*, est composée de :

$$\begin{matrix}\dot{Ba}^{2}\\ \dot{H}\end{matrix}\,\overline{Qt}+2\,\begin{matrix}\dot{Ba}\\ \dot{H}^{2}\end{matrix}\,\overline{Qt}+4\dot{H}.$$

Bien que le nombre d'expériences exactes sur la capacité de saturation de l'acide tannique ne soit pas assez considérable, et que nous n'ayons pas encore des connaissances suffisantes sur les proportions relatives qu'elle présente, il paraît cependant, d'après celles que nous venons de rapporter, que l'acide a une tendance prononcée à se combiner avec 2 atomes de base, ce qui tend à faire croire que l'acide tannique renferme aussi 2 atomes d'un acide (ou d'un oxyde chimiquement actif) combinés avec 1 atome de copule. Toutefois il serait prématuré, en nous fondant sur ce que nous avons appris à connaître jusqu'à présent, d'essayer de déterminer la composition de l'acide et par conséquent celle de la copule. En attendant, il convient de faire remarquer que presque tous les réactifs qu'on fait agir sur l'acide tannique en séparent de l'acide gallique.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE TANNIQUE PAR LA POTASSE. — M. *Buchner* a trouvé que lorsqu'on jette de l'acide tannique solide dans une dissolution aqueuse d'hydrate potassique moyennement diluée, tant qu'elle en dissout, ce qui ne lui enlève point sa saveur alcaline, et qu'on expose ensuite la dissolution à l'action de l'air dans un vase plat, elle devient d'un jaune d'or; bientôt après, elle est traversée par des veines rouge-brun; la couleur devient de plus en plus foncée, et finit par devenir rouge foncé. Au bout de trois à quatre jours elle a acquis une couleur rouge si foncée, qu'elle en est opaque. L'acétate plombique y produit alors un précipité rouge-brique qu'on lave et qu'on traite ensuite par de l'acide acétique. Ce dernier produit un dégagement d'acide carbonique, dissout de l'oxyde plombique, et laisse un sel plombique rouge-cramoisi, qu'on lave avec de l'acide acétique, et qu'on fait bouillir ensuite dans de l'acide acétique dilué jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus de tannate plombique inaltéré, ce dont on s'assure en mélangeant la liqueur avec de l'ammoniaque, qui ne doit point produire de précipité.

Cette combinaison plombique rouge contient un acide rouge nouvellement formé aux dépens de l'acide tannique. M. *Buchner* l'appelle *acide*

tannoxylique; mais je proposerai plutôt de l'appeler *acide rubotannique*, parce que l'acide gallique et d'autres acides tanniques donnent naissance à des produits de métamorphose analogues, qu'on peut désigner par des noms analogues.

Lorsqu'on traite ce sel plombique rouge par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, mais sans décomposer la totalité du sel plombique, on obtient du sulfate plombique et de l'acide rubotannique, qui se dissout dans l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool, il reste sous la forme d'un sirop rouge incristallisable, qui devient rouge-brun par la dessiccation. Cet acide n'a pas été examiné d'une manière plus approfondie. En effet, d'après la préparation il peut contenir du bisulfate éthylique; mais, d'un autre côté, il paraît inutile d'employer de l'alcool, au moins vers la fin de l'opération.

Le sel plombique rouge se dissout en faible quantité dans l'acide acétique bouillant, et lui communique une couleur rouge; l'ammoniaque l'en précipite en flocons rouges jaunâtres. Séché à 100°, il est composé de C = 75,83 :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	17,618	17,567	15	17,659
Hydrogène. . . .	0,960	0,912	10	0,961
Oxygène.	17,797	17,973	11	16,944
Oxyde plombique. .	63.625	63,548	3	64,436

$= \dot{P}b^3 C^{15} H^{10} O^{11}$. On peut aussi le représenter par la formule $3 \dot{P}b C^5 H^2 O^3 + 2 \dot{H}$. La réaction, en vertu de laquelle l'acide tannique donne naissance à cet acide, est simple; $C^{18} H^{10} O^9$ perd 3 atomes de carbone et s'empare de 2 atomes d'oxygène; dans ce but il absorbe 8 atomes d'oxygène de l'air, dont 6 sont employés à former 3 atomes d'acide carbonique.

ACIDE GALLIQUE. — M. *Buchner* a indiqué la méthode suivante pour convertir l'acide tannique en acide gallique par l'ébullition avec de la soude caustique. On se procure un extrait épais de noix de galles, qu'on ajoute par petites portions à une dissolution bouillante de soude caustique de 1,40 D, tant qu'il se forme de l'écume par une nouvelle addition d'extrait. On laisse ensuite refroidir la liqueur, puis on la sursature par de l'acide chlorhydrique, qui la convertit en une bouillie cristalline d'acide gallique, qu'on lave avec de l'eau froide pour enlever le sel marin et l'acide chlorhydrique. On redissout ensuite l'acide dans de l'eau bouillante, et on le fait cristalliser par le refroidissement. On obtient ainsi un acide cristallisé brun, dont la couleur ne se laisse pas enlever par du charbon animal; mais si on le reprend par de l'esprit de vin ordinaire, il s'y dissout, tandis que la matière colorante ne se dissout pas. La dissolution

dans l'esprit de vin fournit par l'évaporation un acide presque incolore, qu'on achève de décolorer par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

M. *Buchner* a examiné et analysé un grand nombre de gallates, et a trouvé que la formule empirique de l'acide contenu dans la majeure partie de ces sels est $C^7H^6O^5$; quelques uns d'entre eux perdent, à une douce chaleur, 1 at. d'eau sur $2\dot{R}C^7H^6O^5$, d'autres perdent 1 at. d'eau sur 1 at. de sel, et d'autres encore perdent 2 at. d'eau sur 1 at. de sel. Il est impossible d'expliquer ces pertes d'eau sans connaître la véritable composition rationnelle de l'acide gallique; mais M. *Buchner* admet, d'après l'opinion de M. *Liebig*, que la formule rationnelle de l'acide gallique séché à 100° est $C^7H^2O^3 + 2\dot{H}$, et que ces 2 at. d'eau sont de l'eau basique qui, dans certaines circonstances, peuvent être chassés de l'acide sans qu'ils soient tous deux remplacés par une base. Cette manière de voir est à la rigueur une explication de ce qui se passe; cependant il semble que ces pertes d'eau sont dues à d'autres circonstances.

Le *sel potassique* ne peut pas être obtenu à l'état neutre; il commence immédiatement à se décomposer dès que l'acide est arrivé à un certain degré de saturation, et devient d'abord vert, puis brun. On obtient un sel acide en dissolvant l'acide dans l'alcool, et en versant dans cette dissolution une dissolution alcoolique de potasse, qui produit un précipité floconneux blanc. On peut continuer à ajouter de la potasse jusqu'à ce qu'il se forme à la surface des veines vertes qui ne disparaissent pas par l'agitation. On recueille alors le sel sur un filtre, on le lave avec de l'alcool, et on le sèche dans le vide. Ce sel est composé de $\dot{K} + 3C^7H^6O^5$, et ne contient pas d'eau. Il est très soluble dans l'eau, mais la dissolution ne tarde pas à devenir brunâtre, et l'alcool sépare ensuite le sel en cristaux bruns. Une très faible addition d'hydrate potassique rend la dissolution verte, et, au bout de quelques instants, l'alcool en précipite une masse brune poisseuse.

Le *sel sodique* s'obtient comme le précédent, mais il contient 1 at. d'acide gallique de moins et 5 at. d'eau de cristallisation de plus que lui, $= \dot{N}a + 2C^7H^6O^5 + 5\dot{H}$. Il est grenu, cristallin, et se dépose facilement en lames pointues par le refroidissement d'une dissolution saturée dans l'eau tiède. L'alcool le précipite de cette dissolution en lames jaunes qui ressemblent à l'or mussif, mais la poudre en est blanche. A 100°, il perd 6 atomes, ou 22 p. 100 d'eau, de sorte que le sel qui reste est composé de $\dot{N}aC^7H^6O^5 + C^7H^4O^4$.

Sel ammonique. Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution d'acide gallique dans l'alcool anhydre, il ne se forme pas de précipité au commencement; mais dès que l'acide com-

mence à être saturé, la liqueur dépose une farine cristalline, blanche, légère et volumineuse, qu'on lave avec de l'alcool pour enlever l'ammoniaque en excès, et qu'on sèche dans le vide. Ce sel est composé de $\dot{A}mC^7H^6O^5 + \dot{H}C^7H^6O^6$. La dissolution de ce sel dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante dépose pendant le refroidissement des cristaux confus, colorés en brun. En présence d'ammoniaque en excès, il se décompose encore plus vite.

Sel barytique. On peut faire bouillir à siccité une dissolution d'acétate barytique avec de l'acide gallique, sans que l'acide acétique en soit chassé, et sans qu'il se forme de gallate barytique. Quand on mélange la dissolution du sel sodique avec une dissolution de chlorure barytique, il ne se forme pas de précipité; mais si l'on verse une dissolution de chlorure barytique mélangée avec de l'ammoniaque ou de l'eau de baryte dans une dissolution d'acide gallique, il se forme un précipité blanc abondant qui devrait être le sel neutre; ce sel se décompose à l'air pendant le lavage, et devient peu à peu bleu foncé de part en part. On obtient un sel plus stable, mais qui contient un excès d'acide en traitant une dissolution d'acide gallique par du carbonate barytique, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. Une partie du sel barytique se dissout dans la liqueur, et l'autre partie s'y dissout quand on rajoute de l'eau bouillante et qu'on fait bouillir quelques minutes. On filtre ensuite la liqueur bouillante, et on l'évapore par l'ébullition aussi vite que possible. Le sel barytique se dépose à la surface en écailles qui tombent au fond et sont remplacées par d'autres. La dissolution ne dépose rien par le refroidissement, et si l'on évapore plus lentement, le sel devient brun. On peut pousser l'ébullition presque jusqu'à siccité, et, ensuite, on lave le sel avec de l'alcool pour enlever l'acide gallique libre que la dissolution aurait pu déposer. A l'aide du microscope, ces écailles paraissent être des tables hexagones. Ce sel est composé de $\dot{B}aC^7H^6O^6 + \dot{H}C^7H^6O^5 + \dot{H}$, et ne perd pas cette eau de cristallisation à 100°. Il devient facilement brunâtre pendant la dessiccation; il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on l'évapore dans le vide, il forme des végétations aux bords de la liqueur.

Le *sel strontique* se comporte exactement comme le sel barytique; seulement il cristallise plus difficilement pendant l'ébullition. Il forme à la surface de la liqueur une croûte composée de petites aiguilles qui se conservent bien à l'air et qui contiennent $\dot{S}r\,C^7\,H^6\,O^5 + \dot{H}\,C^7\,H^6O^5 + 2\,\dot{H}$; les 2 at. d'eau de cristallisation ne s'échappent pas à 100°.

Le *sel calcique* se comporte comme le sel barytique; le sel acide cristallise en aiguilles pendant l'évaporation. Il est composé de $\dot{C}aC^7H^6O^5 + \dot{H}C^7H^6O^5 + \dot{H}$.

Sels magnésiques. Les bases se laissent saturer d'autant plus complétement par l'acide gallique, sans que ce dernier s'altère, qu'elles sont moins alcalines. La magnésie fournit ainsi un *sel neutre* $\dot{M}gC^7H^6O^5 + \dot{H}$. Pour le préparer, on mélange une dissolution d'acétate magnésique concentrée et bouillante avec une dissolution d'acide gallique presque saturée, et l'on évapore le mélange à l'aide de l'ébullition. L'acide gallique chasse l'acide acétique et produit avec la magnésie un précipité qui finit par convertir tout le mélange en bouillie blanche, qu'on délaie dans de l'eau bouillante privée d'air, et qu'on jette ensuite sur un filtre, où on lave le précipité avec de l'eau bouillante. Après avoir été exprimé et séché, il constitue une poudre fine et blanche.

La magnésie produit aussi des *sels basiques*. Quand on fait digérer une dissolution d'acide gallique avec de l'hydrate magnésique, l'acide se précipite au point qu'il en reste à peine une trace dans la liqueur. Lorsqu'on ajoute du carbonate magnésique à une dissolution bouillante d'acide gallique, tant qu'il produit une effervescence, on obtient un précipité blanc, grenu et pesant, qui est insoluble dans l'acide gallique bouillant, mais qui se convertit de plus en plus en sel neutre. M. *Buchner* a analysé plusieurs précipités basiques dans lesquels il a trouvé 1 at. d'hydrate magnésique combiné avec 2,3 et 6 at. de gallate magnésique neutre. Il est évident qu'ils ne représentent pas autant de sels basiques, mais qu'ils sont des mélanges d'un sel basique et de sel neutre, ou peut-être même une combinaison chimique de sel neutre et de sel basique, mélangée avec le sel neutre. Ils sont tous blancs et pulvérulents, et éprouvent par l'action de l'air la même modification que les autres gallates en vertu de la magnésie en excès.

En faisant bouillir une petite quantité d'un de ces sels avec de l'acide gallique en excès, l'on a obtenu, dans la dissolution, un sel magnésique acide, que M. *Buchner* a essayé de séparer au moyen de l'alcool, après avoir rapproché la dissolution par l'ébullition; mais le précipité qui se formait était le sel neutre, qui, préparé de cette manière, contenait 2 atomes d'eau de cristallisation.

Sels aluminiques. M. *Buchner* a précipité une dissolution d'alun par de l'acétate plombique, filtré et séparé l'oxyde plombique en excès par l'hydrogène sulfuré. Il a ensuite mélangé la dissolution qu'il avait obtenue avec une dissolution chaude et saturée d'acide gallique, et a abandonné le mélange à une température de 40° à 45°. Le mélange s'est troublé peu à peu, et a fini par se convertir en une bouillie blanche et volumineuse, qui, après le lavage et la dessiccation sur l'acide sulfurique, constituait une poudre blanche et légère, composée de $4\,\dddot{A}l\,\overline{G}^3 + \dot{H}\,\overline{G} + 7\dot{H}$, formule dans laquelle $\overline{G} = C^7H^6O^5$. Cette eau se volatilise sous l'influence de

la chaleur ; mais à 200° il en reste encore qui continue à s'échapper lentement.

L'acide gallique forme, avec l'hydrate aluminique, un sel basique. Quand on fait digérer de l'hydrate aluminique encore humide dans une dissolution d'acide gallique, ce dernier se précipite complétement sans que l'hydrate change d'aspect, et le sel acide que nous venons de mentionner devient basique quand on le fait bouillir dans l'eau ; ce sel n'a du reste pas été analysé.

Le *sel manganeux* s'obtient à l'état neutre de la même manière que le sel magnésique ; mais, pendant le lavage et la dessiccation, il se suroxyde et devient brun. M. *Buchner* a exprimé la composition de ce sel par la formule $6\dot{M}nC^7H^6O^5 + \dot{M}n\dot{\bar{H}} + 3\dot{\bar{H}}$; mais il paraît que cet excès de base tient à ce que l'oxyde manganeux, qui, pendant le lavage, a passé à l'état d'oxyde manganico-manganeux, a perdu l'acide gallique avec lequel il était combiné.

Le *sel cobaltique* se prépare comme le sel manganeux ; il est rouge-cramoisi et contient $\dot{C}oC^7H^6O^5 + 2\dot{\bar{H}}$. A 100° il devient brun, mais la modification qu'il éprouve n'a pas été examinée. Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate cobaltique dans une dissolution d'acide gallique employée en excès, l'hydrate devient rouge-brun foncé et se convertit en un sel basique, composé de $3\dot{C}oC^7H^6O^5 + \dot{C}o^2\dot{\bar{H}}$. Si c'est l'hydrate qui domine, l'acide est entièrement précipité de la dissolution.

Le *sel niccolique* s'obtient comme le précédent. Il constitue une poudre vert-pâle qui n'a pas été analysée. Quand on traite une dissolution d'acide gallique par de l'hydrate niccolique encore humide, en ayant soin que l'acide soit en excès, on obtient un sel basique, $3\dot{N}iC^7H^6O^5 + \dot{N}i\dot{\bar{H}}$, qui, après la dessiccation, est une poudre vert-foncé et pesante.

Le *sel zincique* est un précipité blanc qui se forme quand on mélange des dissolutions de sels zinciques soit avec de l'acide gallique, soit avec un gallate alcalin. Lorsqu'on précipite incomplétement l'acétate zincique par de l'acide gallique, et qu'on laisse le précipité dans la liqueur, il devient peu à peu cristallin. Après les lavages et la dessiccation à 100°, il prend une teinte grisâtre, et renferme $2\dot{Z}n + C^7H^4O^4$. La dissolution de ce sel dans l'acide chlorhydrique chaud dépose, par le refroidissement, de l'acide gallique cristallisé et inaltéré.

Sel stanneux. L'acide gallique produit dans une dissolution d'étain dans l'acide chlorhydrique, préalablement neutralisée par de l'ammoniaque, un précipité cristallin blanc. Dans une dissolution acide, il ne produit pas de précipité. Après avoir été lavé et séché à l'air, il est blanc, pulvérulent, ne perd pas de son poids à 100°, et est composé de $2\dot{S}n +$

$C^7H^2O^3$. Quand on le traite par l'acide chlorhydrique, il reproduit de l'acide gallique inaltéré.

Sel plombique. Lorsqu'on mélange une dissolution chaude d'acide gallique avec une dissolution chaude d'acétate plombique, on obtient un précipité blanc, qui, d'après les expériences de M. *Pelouze*, est le sel neutre, $\dot{Pb}C^7H^6O^5$. Mais si on laisse le précipité dans la liqueur, il se convertit en une poudre grise cristalline et brillante, qui renferme $\dot{Pb}C^7H^6O^5 + \dot{Pb}C^7H^4O^4$. Quand on expose cette combinaison à une température de 100° à 150°, elle perd encore un atome d'eau et se convertit en entier en $\dot{Pb}C^7H^4O^4$.

Lorsqu'on traite une dissolution bouillante d'acétate plombique par de l'acide gallique, en ayant soin qu'il reste de l'acétate plombique non décomposé dans la liqueur, il se forme un précipité floconneux blanc, qui devient jaune et cristallin quand on fait bouillir la liqueur, et qui, après cette opération, est composé de $2\dot{Pb} + C^7H^2O^3$.

Sel antimonique. Une dissolution d'acide gallique, ou de gallate alcalin, produit, dans une dissolution de tartrate antimonico-potassique, un précipité blanc faiblement cristallin, qui, après le lavage et la dessiccation à l'air, ne perd pas de son poids à 100°. Il est composé de $\dddot{\bar{S}b}\,\bar{G}^2 + (\dddot{\bar{S}b} + 3C^7H^4O^4)$, c'est-à-dire de 1 atome de gallate antimonique basique et de 1 atome du sel neutre de l'acide $C^7H^4O^4$. L'acide chlorhydrique reproduit de nouveau l'acide gallique.

Ces combinaisons, dans lesquelles l'acide gallique a perdu de l'eau et a passé successivement de $C^7H^6O^5$ à $C^7H^4O^4$ et à $C^7H^2O^3$, sont extrêmement remarquables. Cette eau, qui se sépare de l'acide, ne peut pas être envisagée comme de l'eau de cristallisation, bien que l'acide la reprenne entièrement dès qu'on le remet en liberté, car les bases puissantes ne donnent que rarement lieu à cette réaction, et en outre l'acide dans la moitié du sel peut être $C^7H^6O^5$, tandis que l'autre moitié contient l'acide $C^7H^4O^4$, ce qui prouve qu'il se forme une espèce de sel double. Il est évident que ces modifications doivent avoir quelque analogie avec les métamorphoses de l'acide citrique et de l'acide tartrique.

L'explication qui paraît la plus vraisemblable est d'admettre que l'acide gallique séché à 100° contient, comme la majeure partie des acides dans les mêmes circonstances, 1 atome d'eau basique, et qu'il est composé de $C^7H^4O^4 + \dot{H}$. Dans cette supposition, les combinaisons qui semblent contenir l'acide $C^7H^6O^5$, ne sont autre chose que des combinaisons hydratées. Quant à la combinaison $C^7H^2O^3$, elle est sans aucun doute un acide différent de celui que renferment les gallates ordinaires.

En essayant de décomposer les sels de l'acide $C^7H^2O^3$ dans l'alcool an-

hydre, de manière que l'acide ne puisse pas se combiner avec de l'eau, on pourra peut-être réussir à se rendre compte du véritable état des choses. Les belles expériences de M. *Buchner* seront un guide précieux pour cette étude.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE GALLIQUE. — Nous avons vu plus haut que le gallate barytique neutre devient bleu foncé à l'air, et que les gallates strontique et calcique donnent lieu au même phénomène. Sous l'influence de l'air, il se forme un nouvel acide que M. *Wackenroder* a découvert il y a fort longtemps, et qui, d'après ses expériences, est rouge à l'état isolé. M. *Buchner* n'a pas étudié cet acide, mais il a poursuivi la décomposition que les alcalis caustiques font éprouver à l'acide gallique, et a fait bouillir ce dernier pendant quelques heures dans de la potasse caustique, en rajoutant de temps à autre un peu d'eau. On obtient finalement une combinaison de potasse avec un acide noir ou noir-brun, qu'on peut précipiter par l'acide chlorhydrique. Cet acide appartient à la classe des acides humiques. M. *Buchner* l'a appelé *tanno-melansœure;* mais il convient, pour différentes raisons, de rejeter ce nom et de désigner cet acide par *acide tanhumique.* M. *Buchner* a précipité la dissolution du sel potassique de cet acide par de l'acétate plombique, et a analysé le précipité après l'avoir bien lavé et séché à 100°. Il l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	22,804	14	22,846
Hydrogène . .	1,387	10	1,356
Oxygène. . .	15,662	7	15,206
Oxyde plombiq.	60,147	2	60,592

= $Pb^2C^{14}H^{10}O^7$. M. *Buchner* a calculé les résultats de son analyse d'après les anciens poids atomiques, dans la supposition que l'acide contienne 8 atomes d'hydrogène; les résultats de son calcul s'écartent plus des résultats analytiques que ceux qui sont indiqués ici, et qui ont été obtenus au moyen de poids atomiques plus exacts. On peut expliquer la formation de cet acide en supposant que 3 atomes d'acide gallique perdent 7 atomes de carbone, 8 atomes d'hydrogène et 8 atomes d'oxygène, sous forme d'acide carbonique et d'eau, en vertu de l'absorption de 10 atomes d'oxygène de l'air.

ACIDE ELLAGIQUE. — Nos connaissances sur l'acide ellagique viennent d'être considérablement étendues par les recherches de MM. *Woehler* et *Merklein* (1). Les recherches de ces chimistes avaient pour but d'examiner d'une manière approfondie l'espèce de bézoards qui ne renferme pas d'acide lithofellinique, et qui diffère de celle qui en contient par son infu-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 129.

sibilité et une cassure terreuse. Ils ont trouvé que ces bézoards contiennent un acide faible pulvérulent et insoluble dans l'eau, qu'ils ont appelé acide bézoardique ; mais ils n'ont pas tardé à reconnaître que cet acide est de l'acide ellagique, ainsi que M. *Taylor* l'avait déjà signalé avant eux. Les bézoards sont des calculs intestinaux qui se trouvent dans certains ruminants. Il est probable que l'espèce de concrétions dont il est question ici provient de ce que ces animaux se nourrissent de matières végétales contenant de l'acide tannique, qui produit dans les intestins des concrétions qui y séjournent, croissent et durcissent avant d'être rejetées avec les excréments (1).

L'acide ellagique constitue la majeure partie de cette espèce de bézoards ; il est un peu coloré par les éléments de la bile (2) de l'animal. L'acide commence en général à se déposer autour d'un fragment d'écorce qui sert de noyau et qui se trouve finalement à peu près au centre du calcul. Quand on fond ces calculs, ils se carbonisent sans fondre et sans se ramollir ; la surface carbonisée se recouvre d'un sublimé jaune et brillant d'acide ellagique, et le tout se consume peu à peu en ne laissant qu'un faible résidu de cendre. Il est bien à regretter que les bézoards soient si rares qu'on ne puisse pas en obtenir suffisamment pour pouvoir faire une étude complète de l'acide ellagique. Quand on peut se procurer un bézoard, on en retire l'acide de la manière suivante, d'après les expériences de MM. *Woehler* et *Merklein* :

On casse le bézoard, on enlève le noyau, et, après l'avoir réduit en poudre fine, on l'arrose dans un flacon avec une dissolution moyennement concentrée d'hydrate potassique, et l'on remplit le flacon de manière qu'il ne reste que peu ou point d'air quand on le bouche. Il faut avoir soin d'employer une quantité de potasse telle qu'il n'en reste pas un trop grand excès dans la liqueur lorsque l'acide ellagique est dissous, parce qu'alors l'acide dissous se décompose immédiatement au contact de l'air. Toutefois, il faut nécessairement que la potasse y soit en excès,

(1) La plupart des bézoards proviennent, d'après M. *Taylor* (Phil. Mag., XXVIII, 45), d'une espèce de chèvre sauvage qui se trouve en Perse, où on l'appelle *pasen*, et où on la chasse pour recueillir les bézoards. Ces derniers sont connus dans le pays sous le nom de *pasahr*, dont probablement par corruption on a fait bézoard. On tire aussi d'un singe, le *babianum cynocephalum*, des bézoards contenant de l'acide ellagique, et qui sont beaucoup plus estimés que ceux de la chèvre.

(2) MM. *Wœhler* et *Merklein* ont proposé, pour cette raison, de remplacer le nom d'acide ellagique par *acide bézoardique*. Je n'ai pas cru devoir adopter cette proposition. Le nom d'acide ellagique, qui résulte du retournement du mot latin *galla*, qui signifie noix de galles, me paraît à la fois court et euphonique. Il faut réserver le nom d'acide bézoardique pour le cas où une autre espèce de bézoards renfermerait un acide différent.

parce que l'ellagate potassique neutre ne se dissoudrait pas et ne pourrait pas être séparé des matières étrangères insolubles.

Pour ne pas perdre une trop grande quantité d'acide par l'influence de l'air avant qu'on ait eu le temps de le séparer, il convient de laisser plutôt une petite quantité d'acide ellagique à l'état insoluble. On agite continuellement le flacon, car plus la dissolution s'effectue rapidement, mieux l'opération réussit; mais il ne faut pas avoir recours à la chaleur, parce qu'alors la potasse décompose l'acide. Quand la dissolution est achevée, on laisse clarifier la liqueur par le repos, et ensuite on la fait passer au moyen d'un siphon dans un autre flacon rempli d'acide carbonique, et dans lequel on fait passer un courant rapide d'acide carbonique. De cette manière, on évite l'action de l'air, et, à mesure que la potasse se sature d'acide carbonique, l'ellagate potassique neutre se précipite sous forme de poudre blanche. Les dernières portions qui se précipitent sont un peu verdâtres en vertu de l'action de l'air. On recueille le sel sur un filtre, et on le lave avec de l'eau bouillie qu'on a fait refroidir dans un flacon bouché. Les eaux de lavages contiennent encore de l'ellagate potassique en dissolution dans le carbonate. On les sursature d'acide chlorhydrique, et l'on traite le précipité comme la poudre de bézoard.

On redissout ensuite dans de l'eau bouillie, et presque bouillante, le sel potassique qui a été lavé comme nous venons de le dire. La dissolution a une couleur analogue à celle de la bile, et il reste un résidu pulvérulent jaune ou verdâtre qui est de l'ellagate potassique neutre, devenu peu soluble par la perte de l'eau de cristallisation. On peut cependant le dissoudre dans une plus grande proportion d'eau. Après le refroidissement de la liqueur, le sel se dépose de nouveau, mais très lentement, pendant une couple de jours, en masses cristallines volumineuses, qu'on lave avec de l'eau froide, qu'on exprime et qu'on sèche.

Ce sel est une poudre jaune-pâle qui, à l'aide d'un fort grossissement, paraît formée de prismes brillants et transparents; il est incolore et insipide. La pesanteur spécifique en est 1,667 à 18°. Quand on essaie de le fondre, il se carbonise et produit un sublimé de petits cristaux brillants, jaune de soufre, qui se déposent sur la surface carbonisée. Dans un courant d'acide carbonique, on peut obtenir une plus grande quantité de ce sublimé; cependant la majeure partie se détruit aussi dans ce cas. Il est peu soluble dans l'eau. L'alcool en dissout une faible proportion; la dissolution est jaune et rougit le tournesol. Il est insoluble dans l'éther, qui le précipite de sa dissolution alcoolique. Quand on l'arrose avec de l'acide sulfurique concentré, il prend d'abord une couleur jaune plus foncée, puis, à l'aide d'une douce chaleur, il s'y dissout sans altération et lui communique une couleur jaune. Lorsque cette dissolution est exposée à l'air et peut en attirer librement l'humidité, l'acide ellagique cristallise en

longs prismes minces et presque incolores. Quand on ajoute de l'eau, il se précipite à l'état pulvérulent.

L'acide cristallisé renferme de l'eau de cristallisation qui commence à se volatiliser à 100°, et qui s'échappe entièrement à 120°; l'acide qui reste est d'un jaune plus foncé. Cette eau équivaut à 10,66 p. 100. Si l'acide n'a pas été exposé à une chaleur très supérieure à 120°, il reprend cette eau par la simple exposition à l'air. Mais lorsqu'il a été chauffé à 200°, il a perdu la propriété d'absorber l'humidité de l'air.

D'après l'analyse, le sel séché à 200° est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	55,65	14	55,67
Hydrogène. . .	2,13	6	1,98
Oxygène. . . .	42,22	8	42,35

Le sel potassique est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	44,56	14	44,44
Hydrogène. . .	1,27	4	1,05
Oxygène . . .	29,54	7	29,58
Potasse	24,63	1	24,93

$= \dot{K} + C^{14}H^{4}O^{7}$. Cette formule prouve que l'acide séché à 200° est composé de $\dot{H} + C^{14}H^{4}O^{7}$, et que l'acide cristallisé renferme 2 at. d'eau de cristallisation.

L'acide ellagique est un acide très faible. Quand on le traite par une dissolution de carbonate alcalin, il se combine avec l'alcali et laisse du bicarbonate dans la liqueur. Il ne chasse pas l'acide carbonique des carbonates terreux. Il se combine en plusieurs proportions avec les bases, et produit de préférence des sels qui contiennent de l'acide en excès. Ces sels sont faciles à reconnaître au moyen d'un acide plus fort, qui laisse un résidu d'acide ellagique qui ne se dissout pas.

Le *sel potassique*, $\dot{K}\,\overline{El}$, après avoir été lavé et séché, est une masse légère et friable analogue à du papier; au microscope, elle apparaît comme un tissu de longs prismes fins, transparents et groupés en éventail. Il est d'un jaune pâle et devient facilement verdâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

La dissolution du sel pur est jaune et devient verte à l'air. Le sel cristallisé contient 2 at. d'eau de cristallisation, qu'il perd même pendant l'ébullition dans l'eau. La perte de l'eau de cristallisation le rend plus foncé.

Quand on le fait digérer dans une dissolution alcoolique d'hydrate po-

tassique, il se combine avec une plus grande proportion de potasse, et l'on obtient une poudre jaune-citron foncé, formée de prismes microscopiques transparents. Elle est composée de $2\dot{K}\overline{El} + \dot{K}\dot{H}$. Elle devient immédiatement vert-noirâtre à l'air; elle se dissout facilement dans l'eau, et produit une dissolution jaune foncé qui se décompose au contact de l'air.

Le *sel sodique* s'obtient de la même manière que le sel potassique; il forme une poudre cristalline jaune vif. Quand on dissout l'acide, à l'abri de l'air, dans une dissolution de soude bouillante, on obtient par le refroidissement des verrues d'un beau jaune-citron, composées de rayons divergents. Ce sel est très soluble dans l'eau chaude, et s'en dépose sans altération par le refroidissement. Mais si l'on n'opère pas à l'abri de l'air, il se détruit presque en entier; même le sel sec devient immédiatement vert-noirâtre au contact de l'air.

Le *sel ammonique*, $\dot{A}m\overline{El}$, ne se dissout pas quand on arrose l'acide avec de l'ammoniaque. Lorsqu'on mélange du sel ammoniac avec une dissolution d'ellagate potassique, il se précipite une poudre vert-olive pâle, sans qu'il y ait de l'ammoniaque mise en liberté.

L'acide ellagique, dépourvu d'eau de cristallisation, qu'on expose à un courant de gaz ammoniac, l'absorbe en s'échauffant et produit une poudre jaune-verdâtre vif, qui est un sel acide composé de $2\dot{A}m\overline{El} + \dot{H}\overline{El}$. Si l'acide contient de l'eau de cristallisation, cette dernière en est chassée et est remplacée par de l'ammoniaque, de sorte qu'il se forme la combinaison $\dot{A}m\overline{El}$.

Sel barytique. Lorsqu'on fait digérer de l'acide ellagique dans de l'eau de baryte en excès, il précipite la baryte jusqu'à ce qu'il se soit formé un sel basique. Ce sel est composé de $\dot{B}a^3\overline{El}^2$; il est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et devient vert-pistache à l'air.

Le *sel calcique* se comporte de la même manière.

Sel plombique. Une dissolution alcoolique d'acétate plombique produit dans une dissolution alcoolique d'acide ellagique un précipité amorphe jaune, qui est un sel basique composé de $\dot{P}b^2\overline{\overline{El}}$, et qui devient vert-olive à l'air.

L'acide ellagique produit avec les sels ferriques un précipité noir-bleuâtre, semblable à ceux de l'acide tannique et de l'acide gallique; une partie de l'oxyde ferrique, dans ce précipité, est ramenée à l'état d'oxyde ferreux. Quand on arrose l'acide ellagique avec une dissolution alcoolique de chlorure ferrique, il se convertit en une masse bleu foncé et volumineuse qui ressemble au bleu de Prusse. Après les lavages et la dessiccation, elle est noire. L'acide chlorhydrique la décompose; il dissout un

mélange de chlorure ferrique et de chlorure ferreux, et laisse un résidu insoluble d'acide ellagique. Lorsqu'on arrose l'acide ellagique avec une dissolution de sulfate ferrique, il devient peu à peu vert, puis gris-verdâtre, et enfin noir. Si maintenant l'on chauffe légèrement, il se dissout entièrement dans la liqueur, et forme une masse noir-bleuâtre semblable à l'encre, et qui ne dépose rien par le refroidissement. Quand on la traite par l'acide sulfureux, elle se gélatinise au bout de quelque temps. En vertu de l'action réductive de l'acide sulfureux, il se forme du sulfate ferreux, la couleur noire disparaît, et l'on obtient un précipité d'acide ellagique cristallin et jaunâtre.

MÉTAMORPHOSE DE L'ACIDE ELLAGIQUE PAR LA POTASSE. — ACIDE GLAUCOMÉLANIQUE. — MM. *Wœhler* et *Merklein* ont aussi étudié la métamorphose qu'éprouve l'acide ellagique, au contact de l'air, sous l'influence de la potasse en excès. Quand on expose à l'air une dissolution d'acide ellagique dans la potasse caustique, pas trop concentrée, elle devient d'abord rouge clair, et ensuite rouge de sang, comme celle de l'acide tannique. Plus tard la couleur commence à pâlir, tandis qu'il se forme à la surface des cristaux noirs qui tombent peu à peu au fond de la dissolution. Vers la fin, il se précipite aussi de l'ellagate potassique; on décante alors la liqueur pour la séparer des cristaux qui ne se forment jamais en quantité considérable. On les recueille ensuite sur un filtre, où on les lave d'abord avec une lessive de potasse faible, pour enlever l'ellagate potassique, et après avec de l'eau froide.

Cette poudre cristalline noire est une combinaison de potasse avec un nouvel acide, que ces chimistes ont appelé *acide glaucomélanique.* A l'aide du microscope, elle paraît formée de prismes aplatis, transparents, d'un noir bleuâtre. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, cependant il lui communique une couleur noire pourprée. Il est très soluble dans l'eau chaude, mais la couleur disparaît, et la dissolution dépose ensuite de l'ellagate potassique d'un vert grisâtre. L'acide se détruit dans la dissolution sous l'influence de l'air, et la couleur passe au vert, puis au jaune foncé. Il est insoluble dans l'alcool. Quand on le soumet seul à la distillation, il se carbonise sans dégager de produits empyreumatiques, et laisse un mélange de carbonate potassique et de charbon. Exposé aux vapeurs d'acide nitreux, il devient d'un beau rouge pourpre, comme l'acide ellagique, et si on le chauffe dans de l'acide chlorhydrique, ce dernier en sépare de l'acide ellagique pur et d'un jaune pâle.

Ce sel est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	41,72	40,96	12	42,54
Hydrogène. .	1,29	0,98	4	1,18
Oxygène. . .	30,16	29,38	6	28,53
Potasse . . .	26,83	28,68	1	27,88

Résultats qui conduisent pour l'acide à la formule $C^{12} H^4 O^6$. On ne comprend pas, d'après cela, comment ce sel, sous l'influence de la chaleur, peut se convertir en ellagate potassique, ou comment l'acide chlorhydrique peut en séparer de l'acide ellagique, qui contient 1 atome d'oxygène et 2 atomes de carbone de plus. Cette réaction exige par conséquent de nouvelles expériences, qui n'ont pas pu être faites encore faute de matière.

Ce sel n'est du reste pas facile à obtenir, et l'on ne réussit pas toutes les fois qu'on essaie. Il faut que la liqueur soit exactement de la concentration nécessaire pour que le sel se dépose au moment où il se forme. Quand il reste en dissolution, il se détruit de nouveau.

On peut aussi obtenir ce sel, mais sous la forme de flocons, en versant une dissolution d'hypochlorite potassique sur de l'ellagate potassique, ou dans une dissolution d'ellagate potassique. Toutefois il est tellement peu stable sous cette forme, qu'on n'a pu le soumettre à aucune expérience.

La soude donne aussi naissance à un sel semblable, mais on est encore moins sûr de sa formation.

Quand on prolonge l'action simultanée de l'air et de la potasse sur l'ellagate potassique, on obtient une dissolution brune; l'acide ellagique disparaît, et est remplacé par de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, et par un autre acide noir-brun. Lorsqu'on sursature la liqueur brune noirâtre par de l'acide acétique, il s'y forme peu à peu des cristaux de bi-oxalate potassique. L'acétate plombique y produit ensuite un précipité qui est le sel plombique de l'acide noir-brun, qu'on peut en séparer au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cet acide diffère des autres acides humiques de l'acide tannique et de l'acide gallique, en ce qu'il est soluble dans l'eau, et qu'il produit après l'évaporation de la dissolution une masse noir-brun, amorphe, qui a une saveur acide, et qui est déliquescente à l'air.

Il paraît qu'il se forme le même acide quand on arrose l'acide ellagique avec de l'acide iodique ; il se dégage de l'acide carbonique, tandis qu'il se précipite de l'iode, et la dissolution renferme un acide brun soluble dans l'eau.

Acide digitalique. — M. *Morin* (1) a trouvé dans la digitalis purpurea un acide qu'il a appelé *acide digitalique*.

Pour le préparer, on se procure une infusion chaude de feuilles de digitale, qu'on évapore jusqu'à consistance d'extrait, et qu'on mélange ensuite peu à peu avec de l'alcool à 92 ou 94 p. 100, jusqu'à ce que ce dernier ne sépare plus rien. Après avoir laissé clarifier la liqueur, on décante l'alcool, et on le distille au bain-marie jusqu'à ce que le résidu ait

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 294.

la consistance d'un extrait épais. On fait alors bouillir ce résidu plusieurs fois de suite avec de l'éther, de manière à l'épuiser complétement. L'éther dissout l'acide digitalique et une matière amère particulière, la digitaline. En agitant ensuite la dissolution éthérée avec de l'hydrate barytique, ou même de l'hydrate calcique, jusqu'à ce qu'elle ait acquis une réaction alcaline, le digitalate se précipite complétement, et la digitaline reste en dissolution. On lave le sel avec de l'éther pour enlever la digitaline, puis on la décompose par de l'acide sulfurique étendu de deux ou trois parties d'eau, en ayant soin de ne pas convertir toute la baryte en sulfate. Le sel non décomposé et l'acide se dissolvent dans la liqueur, qu'on jette sur un filtre, et on lave le résidu insoluble avec de l'alcool anhydre privé d'air par l'ébullition. On recueille l'alcool qui passe dans la liqueur acide, d'où il précipite le sel barytique dissous. Enfin on évapore la dissolution alcoolique dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'acide digitalique est un des acides qui se décomposent le plus rapidement au contact de l'air; il se colore en brun pendant le refroidissement, et dépose des cristaux jaunes qu'on recueille sur du papier joseph; on les redissout ensuite dans de l'alcool privé d'air, et l'on évapore la dissolution dans le vide. De cette manière on obtient des cristaux incolores. L'acide digitalique cristallise en aiguilles; il possède une odeur particulière, qui devient plus forte quand on la chauffe, et une saveur acide bien prononcée; il rougit le papier de tournesol. Il n'est pas volatil, fond facilement en prenant une couleur plus foncée, se détruit sans dégager d'ammoniaque, et laisse un résidu de charbon qui se consume facilement.

L'acide est très soluble dans l'eau, mais la dissolution ne tarde pas à se colorer; la lumière et la chaleur accélèrent sa coloration. Il se dissout bien dans l'alcool et s'y conserve mieux. Il est moins soluble dans l'éther que dans l'alcool.

Il n'a pas été analysé.

L'acide digitalique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais les sels qu'il forme se décomposent au contact de l'air encore plus vite que l'acide. On est obligé de les évaporer dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène. Les sels solides se décomposent aussi au contact de l'air, et deviennent bruns.

Le *sel potassique* jouit d'une si grande solubilité, qu'il est très difficile de l'obtenir à l'état cristallisé. Le *sel sodique* cristallise plus facilement et distinctement. Les *sels barytique* et *calcique* sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Le *sel magnésique* est aussi soluble. Le *sel zincique* produit par l'évaporation une masse gommeuse et transparente, qui se convertit au bout de quelques jours en cristaux enchevêtrés, qui jaunissent à l'air moins rapidement que les autres sels. Le *sel ferreux* est un précipité blanc, qu'on obtient par

double décomposition ; le *sel ferrique*, au contraire, paraît être soluble et ne se précipite pas. Le *sel plombique* est un précipité blanc, le *sel cuivrique* un précipité vert, et le *sel argentique* un précipité blanc qui se dissout dans l'acide nitrique.

L'acide digitalique, ainsi que nous venons de le voir, se décompose sous l'influence de l'air, soit à l'état isolé, soit en combinaison avec des bases, et produit un acide brun, analogue aux acides humiques, et qu'on peut précipiter par un acide plus fort. Cet acide est très peu soluble dans l'eau ; mais il se dissout dans l'alcool et un peu dans l'éther. Il se produit déjà pendant l'évaporation au bain-marie de la dissolution aqueuse de l'acide digitalique. Quand le résidu est près d'être sec, il ne reste presque plus d'acide digitalique inaltéré.

ACIDE TABACIQUE. — *Vauquelin* avait observé que le suc du tabac était acide, et avait considéré cet acide comme de l'acide malique. M. *Barral* (1) y a trouvé un nouvel acide, qu'il a appelé *acide tabacique*. Pour l'obtenir, on pile le tabac avec de l'eau, on l'exprime, on clarifie le suc, et on l'évapore jusqu'à consistance de sirop, Le nouvel acide se dépose peu à peu à l'état cristallin, et doit être purifié par de nouvelles cristallisations. Il est composé de $\dot{H}\ C^3 H^2 O^3$, et produit des sels cristallisables avec la potasse et l'oxyde ammonique ; les sels plombiques et argentiques sont insolubles. La formule des sels est $\dot{R} + C^3 H^2 O^3$. Je reviendrai une autre fois sur cet acide, quand l'on connaîtra d'autres détails.

ACIDE ANGÉLIQUE. — Dans le Rapport 1843, p. 197, j'ai mentionné la découverte d'un nouvel acide par M. *Buchner* junior, dans la racine d'angelica archangelica, auquel on a donné le nom d'acide angélique. MM. *Meyer* et *Zenner* (2) ont fait de nouvelles recherches sur cet acide, et ont montré que la portion d'acide angélique qui ne cristallise pas est un mélange d'acide valérique et d'acide acétique.

Ils ont fait bouillir avec de l'eau 50 livres de racine hachée et 3 à 5 livres d'hydrate calcique ; après cela, ils ont jeté le tout sur une toile et exprimé le résidu. La liqueur filtrée était brune ; ils l'ont concentrée par l'évaporation, et l'ont soumise à la distillation avec un petit excès d'acide sulfurique. Le produit qui passe à la distillation est une eau trouble, sur laquelle surnage une huile acide aromatique, dont l'odeur rappelle l'essence de fenouil.

Quand on sursature le produit de la distillation par du carbonate potassique, et qu'on évapore, l'odeur de fenouil disparaît. On mélange ensuite la masse saline avec un peu plus d'acide sulfurique dilué qu'il n'est nécessaire pour saturer la potasse, et l'on distille. On obtient en premier

(1) L'Institut, n° 625, p. 451.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 347.

lieu un acide oléagineux, mélangé avec une dissolution de l'acide dans l'eau, et plus tard il passe de l'acide angélique qui cristallise, soit dans le col de la cornue, soit dans le récipient.

Il faut avoir soin de ne pas distiller jusqu'à siccité, mais de rajouter de l'eau une couple de fois, pour que l'acide angélique, qui est le moins volatil, passe en entier à la distillation.

L'huile qui surnage sur le produit de la distillation est de l'acide valérique contenant de l'acide angélique en dissolution; pour séparer ce dernier, on expose l'huile à un froid de — 15° à — 20°. L'acide angélique se dépose alors à l'état cristallisé, et l'on décante ensuite l'acide valérique.

L'on expose aussi la liqueur aqueuse qui contient des cristaux à 0° ou à une température un peu plus basse pour faire cristalliser l'acide angélique qu'elle tient en dissolution.

Pour s'assurer de la nature des acides qu'elle contient, on l'a saturée par du carbonate barytique; on l'a évaporée ensuite à siccité, et l'on a traité la masse saline par l'alcool, qui dissout le valérate barytique, et laisse l'acétate barytique insoluble dans l'alcool. Enfin, pour lever tous les doutes à cet égard, on a séparé les acides de ces sels, et on les a analysés.

On achève de purifier l'acide angélique en dissolvant les cristaux dans un peu d'eau chaude, et l'on fait cristalliser la dissolution d'abord à la température ordinaire, puis à 0°, et l'on répète cette opération encore une couple de fois. 50 livres de racine ont fourni 2 à 3 onces d'acide angélique.

L'acide angélique cristallise en grands prismes striés incolores, qui sont l'acide hydraté, mais qui ne renferment point d'eau de cristallisation. Il a une odeur aromatique particulière et une saveur piquante; il fond à 45°, et se prend par le refroidissement en masse cristalline brillante. Il bout à 190°, et distille sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

D'après l'analyse, l'acide hydraté est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	59,672	10	60,046
Hydrogène . .	8,057	16	7,981
Oxygène . . .	32,281	4	31,973

Le sel argentique de l'acide angélique a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	29,079	10	28,968
Hydrogène . .	3,450	14	3,379
Oxygène . . .	11,254	3	11,584
Oxyde argentiq.	56,127	1	56,066

Il résulte de ces analyses que la formule de l'acide angélique est $C^{10} H^{14} O^3 = \overline{Ang}$, et que celle de l'acide hydraté est $\dot{H}\,\overline{Ang}$; ce dernier contient 8,998 p. 100 d'eau.

Les *angélates* sont généralement très solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils sont sujets pendant l'évaporation à perdre une partie de l'acide, et contiennent ensuite un excès de base.

Le *sel calcique* est très soluble dans l'eau, et cristallise en lames brillantes qui contiennent 2 atomes ou 12,10 p. 100 d'eau de cristallisation.

Le *sel plombique* est assez soluble dans l'eau, surtout quand l'acide est en excès. Il produit par l'évaporation de beaux cristaux bien déterminés, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Quand la dissolution ne renferme pas un excès d'acide, le sel devient basique pendant l'évaporation, et se dépose en écailles. Il fond facilement, et se réduit en une masse diaphane, tandis qu'une grande partie de l'acide se volatilise. Puisque ce sel est anhydre, il faut que l'acide qui s'en sépare par la distillation soit aussi anhydre, ou bien que le résidu se modifie de manière à fournir l'eau basique à l'acide. On n'a fait aucune expérience à cet égard.

Le *sel argentique* s'obtient en dissolvant l'oxyde argentique dans l'acide chaud, qui doit rester en excès; par l'évaporation il se dépose en petits cristaux blanc-grisâtre qui ne renferment pas d'eau. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution aqueuse du sel neutre dégage pendant l'évaporation une partie de l'acide, et dépose ensuite pendant le refroidissement un sel basique en petites lamelles.

L'acide angélique se rapproche par sa composition de l'acide valérique et de l'acide sébacique. Ces trois acides contiennent 3 atomes d'oxygène et 10 atomes de carbone; mais l'acide angélique renferme 14 atomes d'hydrogène, l'acide sébacique 16 et l'acide valérique 18 atomes. Peut-être renferment-ils tous le même acide et ne diffèrent-ils que par le plus ou moins d'hydrogène contenu dans la copule.

MM. *Reinsch* (1) et *Hopff* ont aussi fait des recherches sur l'acide angélique. Ce travail montre combien les résultats auxquels on est conduit peuvent différer, quand on ne suit pas un plan d'opérations clair et précis.

ACIDE SUMBULOLIQUE. — M. *Reinsch*, d'après ce que nous avons vu dans le Rapport 1844, p. 280, a extrait de la racine de sumbul, qui appartient probablement au genre angelica, un acide qu'il a appelé acide sumbulolique, sur lequel j'ai émis l'opinion qu'il pourrait bien être de l'acide angélique. Il a fait de nouvelles expériences (2) comparatives entre

(1) Jahrb. für pr. Pharm., XI, 217.

(2) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 299.



ces deux acides, et a trouvé qu'ils possèdent la même forme cristalline, et qu'ils se comportent de la même manière à l'égard des bases avec lesquelles on les a combinés. Mais l'acide sumbulolique devient bleu par l'acide sulfurique, tandis que l'acide angélique ne produit pas cette coloration.

En se fondant sur cette propriété, M. *Reinsch* persiste à envisager l'acide sumbulolique comme un acide particulier, sans s'être assuré par une seule expérience si cette réaction n'était point due à quelque matière étrangère qui accompagne l'acide dans la racine de sumbul.

ACIDE ACHILLÉIQUE. — M. *Zanon* (1) a décrit un nouvel acide qu'il a extrait de l'achillea millefolium, et qu'il a appelé *acide achilléique.* Pour le préparer on fait une décoction de toutes les parties de la plante, sauf la racine, on l'évapore à la moitié de son volume, et on la précipite par l'acétate plombique. Ayant lavé le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre la liqueur vert-brunâtre, on en chasse l'hydrogène sulfuré en excès, et on la sature par un petit excès de carbonate potassique qui précipite du carbonate calcique. On filtre la dissolution et on la traite par du noir d'os, lavé préalablement avec de l'acide chlorhydrique. Au bout de vingt-quatre heures, la dissolution est incolore et limpide; on la précipite alors par l'acétate plombique, on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore la dissolution acide au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ait acquis une densité de 1,015; l'acide devient facilement jaune sous l'influence de la chaleur lorsqu'on continue plus longtemps l'évaporation. Par l'évaporation spontanée, elle dépose peu à peu des cristaux prismatiques quadrangulaires incolores et limpides qui sont l'acide achilléique. Cet acide n'a pas d'odeur, mais il a une saveur fortement acide qui agace les dents. Il se dissout dans 2 p. d'eau à 12°,5. L'acide libre ne précipite pas une dissolution d'acétate plombique, mais dans l'eau de Goulard il produit un précipité abondant. Avec les alcalis il produit des sels neutres peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau, et qui ont une saveur saline. L'acide n'a pas été analysé.

Le *sel potassique* cristallise en aiguilles très fines et inaltérables à l'air.

Le *sel sodique* produit des cristaux rhomboédriques, et quelquefois des végétations.

Le *sel ammonique* est incristallisable; il se réduit par la dessiccation en une masse saline, insoluble dans l'alcool.

Le *sel calcique* cristallise en prismes réguliers ou en aiguilles; il est aussi insoluble dans l'alcool.

(1) Memorie dell' Imp. R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, t. II.

Le *sel magnésique* se réduit par la dessiccation en masse gommeuse transparente et jaunâtre.

ACIDE ROBINIQUE. — M. *Reinsch* (1) a trouvé dans la racine de robinia pseudacacia un nouvel acide qu'il a appelé *acide robinique*. La décoction des racines hachées, qu'on expose à un endroit frais après l'avoir évaporée à consistance de sirop clair, dépose un sel en cristaux rhomboédriques. Ce sel est du robiniate ammonique; il est peu soluble dans l'eau froide et se lave facilement. Quand on le redissout dans l'eau bouillante, il s'en dépose par le refroidissement en grains cristallins. L'eau-mère n'en renferme ensuite que $\frac{1}{75}$ ou $\frac{1}{76}$. L'acide ne précipite pas l'acétate plombique neutre, mais il précipite l'eau de Goulard et le nitrate mercureux. Le précipité obtenu avec ce dernier sel ne supporte pas un lavage prolongé parce qu'il se dissout à la longue; on l'a cependant décomposé par l'hydrogène sulfuré, et l'on en a retiré l'acide, qui a une saveur très acide, et qui se réduit en sirop par la dessiccation. Lorsqu'on arrose ce sirop avec de l'alcool anhydre, il se prend en masse cristalline qui tombe en déliquescence à l'air. M. *Reinsch* a annoncé une recherche plus détaillée.

ACIDE LÉCANORIQUE. — Dans le rapport 1843, p. 283, nous avons vu que M. *Schunk* a trouvé dans différents lichens des genres lecanora, variolaria et autres, une matière cristallisable qu'il a appelée lécanorine, et un autre corps acide également cristallisable. MM. *Rochleder* et *Heldt* ont extrait la même matière du parmelia prunastri, et ont trouvé qu'elle possède les propriétés d'un acide, de sorte qu'ils l'ont appelée acide lécanorique (voy. le Rapport 1844, p. 214). M. *Schunk* (2) a fait de nouvelles recherches sur ce sujet; il a adopté le nom d'*acide lécanorique* et a déterminé en outre la nature de l'autre corps cristallisable, auquel il a donné le nom d'*acide parellique*, parce qu'il a employé de préférence pour ses expériences le lecanora parella.

L'acide lécanorique s'extrait du lecanora parella de la manière suivante : on pile le lichen sec, on l'épuise avec de l'éther dans l'appareil de Robiquet, et l'on distille les dissolutions éthérées, qui laissent un résidu jaune-verdâtre. Le résidu contient en outre de la résine et de la graisse, qu'on enlève par de petites portions d'éther, et, quand il est devenu presque incolore, on le fait bouillir dans de l'eau pour en extraire les matières solubles dans ce véhicule. L'acide lécanorique, qui y est insoluble, doit être ensuite dissous dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en cristaux incolores.

L'acide lécanorique forme des aiguilles fines et incolores qui sont souvent groupées en étoiles. Il n'a ni odeur ni saveur; il n'est pas volatil et

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 198.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 257.



se convertit par la distillation sèche en orcine. Il est si peu soluble dans l'eau, que l'eau bouillante n'en dissout que $\frac{1}{2500}$, et que la partie qui se dissout se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. A 15°, il se dissout dans 150 p. d'alcool à 80 p. 100 ; mais il n'exige que 15 p. d'alcool bouillant pour se dissoudre. Il exige 80 p. d'éther à 15° pour se dissoudre. Ces dissolutions rougissent le papier de tournesol. Quand on le fait bouillir longtemps dans l'alcool, il se convertit en lécanorate éthylique (pseudérythrine), qu'on peut extraire ensuite de la dissolution. Il se dissout aussi dans l'acide acétique bouillant et s'en dépose à l'état cristallisé par le refroidissement. La composition de cet acide a été confirmée par de nouvelles analyses qui ont prouvé qu'il est composé de $C^{18}H^{16}O^{8}$, ainsi qu'on le savait d'après les anciennes analyses; toutefois, l'acide qui cristallise dans le vide, ou à une température inférieure à 100°, renferme $C^{18}H^{18}O^{9}$, c'est-à-dire qu'il est composé de $\dot{H} + C^{18}H^{16}O^{8}$.

L'acide lécanorique se combine avec les alcalis et les bases salifiables, et chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins ; mais les sels qu'il produit sont inconnus jusqu'à présent à l'état solide, parce que leurs dissolutions se décomposent, soit à l'abri de l'air, sous l'influence de la chaleur, soit au contact de l'air par l'évaporation spontanée, et donnent naissance à une masse rouge qui finit par devenir rouge-brun.

Les lécanorates alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, de sorte qu'on ne peut pas employer l'alcool pour les précipiter. Mais lorsqu'on sature de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux par de l'acide lécanorique, on peut en précipiter le sel au moyen de l'alcool, qui sépare un magma jaunâtre qu'on peut faire bouillir dans l'alcool sans qu'il se décompose. Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution aqueuse de ces sels, l'acide lécanorique se précipite en forme de gelée. Le chlorure ferrique communique une couleur rouge-pourpre foncé à la dissolution alcoolique de l'acide, et l'eau en précipite ensuite du lécanorate ferrique d'une couleur pourpre clair. Une dissolution d'un sel ferrique qu'on a mélangée avec une forte proportion d'acide lécanorique n'est pas précipitée par l'ammoniaque caustique; mais si l'on fait bouillir la liqueur, elle dépose un précipité foncé. La dissolution alcoolique de l'acide n'est pas précipitée par l'acétate plombique, le chlorure mercurique, le nitrate argentique, ni par le chlorure aurique ; mais le lécanorate ammonique produit dans le nitrate argentique un précipité qui se réduit en argent métallique sous l'influence de la chaleur. Le lécanorate potassique réduit aussi le chlorure aurique à l'aide de la chaleur.

Transformation de l'acide lécanorique en orcine. — L'acide lécanorique se convertit extrêmement facilement en orcine. La distillation sèche, l'acide sulfurique concentré et les alcalis lui font subir cette métamorphose.

La meilleure manière d'opérer cette transformation est de faire bouillir l'acide avec de l'hydrate barytique. Il se forme du carbonate barytique et de l'orcine, dont on sépare la baryte en excès par un courant de gaz acide carbonique. Il n'est pas nécessaire pour cette opération d'employer de l'acide pur, parce que la graisse et la chlorophylle, que l'acide impur peut contenir, produisent des combinaisons insolubles avec la baryte. L'orcine qu'on obtient est ordinairement colorée; mais on peut la décolorer facilement en la faisant digérer avec de l'hydrate aluminique ou ferrique.

M. *Schunk* a refait une nouvelle analyse de l'orcine, et regrette qu'elle ne conduise pas à des résultats assez sûrs pour permettre de décider laquelle des deux formules, de M. *Dumas* $C^{18}H^{24}O^{8}$, ou de la sienne $C^{16}H^{22}O^{7}$, est la plus exacte. Voici les résultats de ses analyses, C = 75,12, H = 12,48 :

	Trouvé.				At.	Calculé.
Carbone. .	58,115	58,040	58,106	58,643	16	58,941
Hydrogène .	6,944	7,192	5,909	7,565	22	6,732
Oxygène. .	34,941	34,768	35,985	33,792	7	34,327

Les variations de l'hydrogène dans les différentes analyses sont trop considérables. La formule $C^{18}H^{24}O^{8}$ correspond à une composition centésimale qui ne s'écarte pas d'une manière notable de celle que nous avons indiquée plus haut; elle conduit à 58,9 C, 6,5H et 34,6 O.

On sait que l'orcine contient de l'eau de cristallisation qui peut en être chassée partiellement, car on obtient de l'orcine sublimée qui renferme moins d'eau; mais on ne peut jamais atteindre une combinaison assez bien déterminée pour que l'analyse de l'orcine sublimée donne des résultats aussi approchés les uns des autres que l'orcine cristallisée. La perte d'eau correspond à 2 at., de sorte que l'orcine anhydre doit être $C^{16}H^{18}O^{5}$ ou $C^{18}H^{20}O^{6}$.

M. *Schunk* a essayé, en conséquence, de préparer une combinaison d'orcine avec l'oxyde plombique, et a mélangé dans ce but une dissolution d'orcine avec de l'eau de Goulard. Le précipité est blanc, mais il devient rouge avant d'être complétement lavé, de sorte qu'on ne peut pas attribuer une grande confiance à l'analyse, qui s'accordait du reste très bien avec la formule $5\,\dot{P}b + C^{16}H^{16}O^{4}$. D'après cela, l'orcine sublimée contiendrait encore 1 atome d'eau en combinaison chimique. Cette question n'est donc point encore décidée. Mais puisque le lécanorate barytique produit, par l'ébullition, du carbonate barytique et de l'orcine, sans que les éléments de l'acide donnent naissance à une autre matière, on ne peut guère admettre que l'orcine contienne le même nombre d'atomes de

carbone que l'acide lécanorique, de sorte que la formule de M. *Schunk* paraît être plus vraisemblable.

L'acide nitrique décompose l'orcine. A une douce chaleur, la dissolution devient rouge, dégage de l'oxyde nitrique en abondance, et dépose une matière résineuse rouge foncé. Cette matière se dissout dans l'alcool et dans les alcalis, et produit des dissolutions jaunes ou brunes; l'eau la précipite de la dissolution alcoolique, et les acides de celle dans les alcalis. L'acide nitrique la convertit à la longue en acide oxalique. L'eau-mère est jaune.

CHLORORCÉIDE. — Quand on fait passer un courant de chlore sur l'orcine, elle s'échauffe, fond, et dégage de l'acide chlorhydrique. Au bout d'un certain temps, la production de chaleur s'arrête, et la masse cristallise par le refroidissement. La nouvelle combinaison contient du chlore; M. *Schunk* l'a désignée par *chlororcéide*. Elle fond à 59°, et cristallise par le refroidissement. Elle n'a pas d'odeur, et a une saveur âcre et fraîche qui ne se fait sentir qu'après quelque temps. Quand on la chauffe sur une lame de platine elle dégage une fumée piquante, et laisse un résidu qui brûle facilement. A la distillation sèche, elle donne un produit huileux dans lequel apparaissent quelques cristaux, et laisse une masse rouge-brun quand elle n'a pas été chauffée jusqu'à l'ébullition. La chlororcéide se dissout dans l'eau bouillante, et s'en dépose en aiguilles blanches; la partie qui ne se dissout pas fond et devient brune. Elle est très soluble dans l'alcool bouillant, et cristallise par le refroidissement en aiguilles groupées en étoiles. Ces dissolutions rougissent le papier de tournesol; elle possède du reste toutes les propriétés des acides. Elle produit avec les alcalis des sels solubles, qui ne s'altèrent pas par l'ébullition. Les acides en précipitent la chlororcéide sans altération. Avec la baryte elle donne un sel insoluble. La chlororcéide ne précipite pas le nitrate argentique à froid, et sous l'influence de l'ébullition il se forme du chlorure argentique. Le chlorure aurique, au contraire, en est réduit à l'état métallique par l'ébullition.

L'acide nitrique détruit la chlororcéide et en dégage du chlore. Il est à regretter que ce corps n'ait pas été analysé, car le rapport entre le chlore et le carbone aurait certainement donné quelque éclaircissement relativement à la composition de l'orcine.

L'orcine ne se combine pas avec l'iode.

ACIDE PARELLIQUE. — L'acide parellique, étant insoluble dans l'éther, reste dans le lichen qu'on a épuisé par l'éther pour extraire l'acide lécanorique. On fait bouillir le résidu avec de l'alcool, qui dépose par le refroidissement des cristaux d'acide parellique.

Si les deux acides ont été mélangés dans la préparation, on peut facilement les séparer par l'hydrate barytique, qui produit avec l'acide parel-

lique un sel insoluble, tandis que le lécanorate est soluble. L'on peut aussi faire bouillir le mélange avec de la potasse, qui convertit l'acide lécanorique en orcine, de sorte qu'on peut ensuite précipiter l'acide parellique par l'acide chlorhydrique.

L'acide parellique se dépose de la dissolution alcoolique en aiguilles incolores qui ressemblent à celles de l'acide lécanorique; mais elles sont plus longues que ces dernières. Elles contiennent de l'eau de cristallisation. Cet acide est inodore et a une saveur amère quand on le mâche. Il n'est pas volatil, et se décompose par la distillation sèche; il commence par fondre, se tuméfie, et dégage des vapeurs qui, en se condensant, forment une espèce de graisse solide qui présente çà et là des aiguilles qui n'ont pas été examinées. Sur une lame de platine, il brûle sans laisser de résidu. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante qui le dépose en flocons par le refroidissement. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les dissolutions aqueuses et alcooliques rougissent le papier de tournesol, et ont une saveur amère. Par l'évaporation spontanée, il se dépose en petits cristaux réguliers et brillants. Les aiguilles qui se forment par le refroidissement contiennent 1 atome d'eau de cristallisation, et les cristaux courts et plus réguliers qui se déposent par l'évaporation en renferment 2 atomes; à 100° ces deux hydrates perdent l'eau lentement, mais complétement. Le second devient opaque par la perte de l'eau de cristallisation.

L'acide qui reste après cette opération est anhydre, et est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	61,84	21	61,504
Hydrogène . .	3,42	14	3,406
Oxygène . . .	34,74	9	35,090

La formule des cristaux aciculaires est $\dot{H} + C^{21} H^{14} O^9$, ils contiennent 6,54 p. 100 d'eau. Les cristaux courts et réguliers renferment 2 atomes ou 8 p. 100 d'eau.

Le sel plombique, qu'une dissolution alcoolique d'acétate plombique précipite d'une dissolution alcoolique d'acide parellique, est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	37,86	21	39,15
Hydrogène. . .	2,73	16	2,13
Oxygène. . . .	25,69	10	24,41
Oxyde plombique.	33,72	1	34,01

$= \dot{P}b\, C^{21} H^{14} O^9 + \dot{H}$; on pourrait désirer un meilleur accord entre l'analyse et le résultat du calcul.

L'acide parellique est un acide faible, cependant il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins à l'aide de la chaleur. Quand on l'arrose avec une dissolution d'hydrate potassique, il gonfle avant de se dissoudre. Les acides le précipitent de cette dissolution en masse gélatineuse. Si la dissolution est bouillante, il ne se forme pas de précipité, mais l'acide cristallise par le refroidissement. Le chlorure barytique produit dans une dissolution de parellate potassique un précipité de parellate barytique.

Nous avons vu qu'une dissolution alcoolique d'acide parellique produit un précipité blanc dans une dissolution alcoolique d'acétate plombique. Avec l'eau de Goulard elle produit une combinaison basique. Dans une dissolution alcoolique d'acétate cuivrique, elle donne un précipité vert-jaunâtre; elle ne précipite pas le nitrate argentique, et si l'on ajoute de l'ammoniaque, l'argent se réduit.

Métamorphoses de l'acide parellique. — Quand on fait bouillir l'acide parellique avec un alcali fixe, de la baryte ou de la chaux en excès, il en est altéré, et n'est pas précipité par les acides; mais au bout de quelque temps la dissolution dépose de petits cristaux brillants, d'un autre acide, qui n'a pas encore été étudié. L'on a seulement observé qu'il fond dans l'eau bouillante avant de se dissoudre, que la partie fondue ne cristallise pas en se solidifiant, et qu'il est très soluble dans l'alcool, d'où il cristallise par l'évaporation spontanée. Quand on prolonge l'ébullition, la liqueur se colore. Lorsqu'on opère avec de l'hydrate barytique, il se forme un précipité de carbonate barytique coloré, la liqueur devient jaune, et, si l'on précipite la baryte par de l'acide sulfurique et qu'on évapore la dissolution, on obtient un acide qui a la consistance d'un extrait.

L'ammoniaque ne se combine pas avec l'acide parellique, elle s'en évapore sous l'influence de la chaleur, et laisse l'acide à l'état isolé; mais si l'on fait bouillir, et qu'on remplace à mesure l'ammoniaque qui s'évapore, elle produit la même métamorphose, et la liqueur devient brune.

L'acide parellique éprouve une modification analogue par l'ébullition prolongée dans l'eau. L'acide nitrique le convertit à la longue en acide oxalique.

Acide cétrarique. — MM. *Schnederman* et *Knop* (1) ont examiné la matière amère contenue dans le lichen d'Islande, la cétrarine, qu'ils ont désignée par *acide cétrarique*, en vertu de faibles propriétés électro-négatives qu'elle possède. Ils ont découvert en outre dans le lichen d'Islande un nouvel acide qu'ils ont appelé *acide lichestérique*.

L'acide cétrarique s'obtient de la manière suivante. On hache le lichen et

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 144.

on l'arrose, de façon à le couvrir complétement, avec de l'alcool fort, auquel on ajoute 1/4 d'once de carbonate potassique par livre de lichen employé, puis on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure dans un appareil distillatoire, pour opérer à l'abri de l'air et ne pas perdre d'alcool; l'on filtre la masse bouillante, et on l'exprime. Quand ensuite on mélange la liqueur avec un peu d'acide chlorhydrique, de manière à produire une réaction acide faible, et en outre avec 4 à 5 parties d'eau, il se forme un précipité volumineux, qui contient les deux acides sus-mentionnés, plus une matière cristallisable qui n'a pas été examinée, et de la chlorophylle. On recueille le précipité sur une toile, et on lave bien avec de l'eau. A l'état humide, il est gris, mais il devient verdâtre par la dessiccation. On le fait bouillir avec 8 à 10 fois son poids d'esprit de vin de 0,92 à 0,93 D, qui dissout beaucoup d'acide lichestérique, et ne dissout que peu ou point d'acide cétrarique, de chlorophylle et du corps cristallisable. La dissolution bouillante ayant été filtrée, on traite le résidu insoluble encore une couple de fois de la même manière, jusqu'à ce que la liqueur ne dépose plus rien par le refroidissement.

On peut aussi extraire l'acide lichestérique avec de l'huile de naphte, qu'on filtre bouillante et qu'on renouvelle tant qu'elle dépose quelque chose par le refroidissement.

Le résidu insoluble contient l'acide cétrarique, le corps cristallisable et la chlorophylle. Pour enlever la chlorophylle et les dernières traces d'acide lichestérique, on le traite par de l'éther, auquel on ajoute un peu de camphre, ou bien par de l'essence de romarin; la petite quantité d'acide cétrarique que ces véhicules dissolvent se dépose bientôt à l'état cristallin quand on soumet les dissolutions à la distillation. On continue ce traitement par l'éther tant que ce dernier en est coloré. Il reste finalement un résidu gris, qu'on dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool concentré et bouillant, auquel on ajoute du charbon animal, et l'on filtre la dissolution bouillante. La partie qui était dissoute cristallise pendant le refroidissement, et l'eau-mère fournit encore un peu d'acide cétrarique par des distillations partielles. On répète ce traitement par le charbon animal jusqu'à ce que les cristaux qui se déposent soient incolores. Ces cristaux contiennent l'acide cétrarique et le corps cristallisable neutre, qu'on sépare en dissolvant l'acide dans une dissolution de bicarbonate potassique, qu'on filtre immédiatement dans un flacon dans lequel on a introduit préalablement un peu d'acide chlorhydrique faible pour que l'acide carbonique qui se dégage chasse l'air du flacon. Quand toute la dissolution est dans le flacon, on ajoute un petit excès d'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide cétrarique en flocons blancs, qu'on lave avec de l'eau et qu'on fait sécher. En redissolvant ensuite l'acide sec dans la plus petite quantité possible d'alcool bouillant, on l'obtient en aiguilles

incolores par le refroidissement. L'eau-mère est jaune, et dépose, par l'évaporation, un acide coloré qui est très difficile à décolorer.

Lorsque, dans la préparation de l'acide cétrarique, on ne tient pas à obtenir en même temps de l'acide lichestérique pur, on peut immédiatement traiter, par un mélange d'essence de romarin et d'alcool, le précipité que forme l'acide chlorhydrique dans la décoction alcoolique mélangée avec du carbonate potassique. L'essence de romarin et l'alcool dissolvent la chlorophylle et l'acide lichestérique, et laissent un mélange des deux autres corps, qu'on sépare comme nous venons de le dire. De cette manière, on obtient une plus grande proportion d'acide cétrarique, parce que cet acide se décompose très facilement et en quantité notable quand on le soumet un très grand nombre de fois de suite à l'ébullition, comme cela arrive par le premier procédé.

L'acide cétrarique précipité par l'acide chlorhydrique est un corps terreux blanc. La dissolution alcoolique le dépose en longues aiguilles blanches et minces, qui forment, après la dessiccation, un feutre brillant et d'un blanc éblouissant. Il a une saveur excessivement amère et très persistante. Il ne fond pas, n'est pas sublimable, noircit longtemps avant de se ramollir, se tuméfie ensuite et se détruit sans dégager de produits ammoniacaux. Il communique à l'eau une saveur amère, mais il ne s'y dissout pas en quantité notable. L'alcool bouillant le dissout d'autant mieux qu'il est plus fort, et dépose la majeure partie à l'état cristallisé pendant le refroidissement; la dissolution n'en renferme ensuite que très peu. Il est très peu soluble dans l'éther et insoluble dans les huiles grasses et les essences. Il ne contient point d'eau qui puisse en être chassée par la chaleur.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. .	60,06	60,05	34	60,05
Hydrogène .	4,64	4,71	32	4,69
Oxygène. .	35,30	35,24	15	35,26

Le sel plombique, séché à 100°, a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	36,31	34	36,27
Hydrogène . . .	2,78	32	2,83
Oxygène . . .	21,23	15	21,30
Oxyde plombique.	39,68	2	39,60

La composition empirique de l'acide cétrarique est par conséquent $C^{34}H^{32}O^{15}$; quant à la composition rationnelle, le grand nombre d'atomes d'oxygène montre assez clairement que l'acide cétrarique doit être une combinaison de plusieurs corps.

20

L'acide cétrarique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, et donne naissance à des sels jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui ont une saveur amère insupportable. Les acides puissants en précipitent de l'acide cétrarique incolore. Cet acide produit facilement des sels qui contiennent un excès d'acide. Lorsqu'on mélange du cétrarate alcalin avec une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour neutraliser tout l'alcali, il se précipite un sel gélatineux acide qui se lave difficilement, mais qui se laisse sécher sans être altéré par l'air. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid; mais il se dissout un peu mieux dans l'alcool bouillant. Les sels neutres se décomposent au contact de l'air et pendant l'évaporation ; la liqueur devient brune et la saveur amère disparaît.

Le *cétrarate ammonique* est le seul sel qu'on ait pu obtenir sans altération. Pour le préparer, on fait passer un courant d'ammoniaque sèche sur de l'acide cétrarique dans un vase qu'on a préalablement privé d'air par de l'hydrogène. L'acide absorbe l'ammoniaque, s'échauffe, augmente de volume, et se convertit en un sel jaune pulvérulent, qui contient deux équivalents d'ammoniaque sur un atome d'acide. On enlève le petit excès d'ammoniaque qui se condense en exposant le sel dans le vide sur de l'acide chlorhydrique. Si l'acide est anhydre, le sel qui se forme est un sel ammoniacal; dans le cas contraire, l'acide contient 2 atomes d'eau basique qui se trouvent à l'état d'eau de cristallisation dans le sel plombique. Il se dissout facilement dans l'eau, et produit une dissolution jaune et neutre. On obtient le même sel jaune et pulvérulent en exposant dans le vide, sur de l'acide sulfurique, de l'acide cétrarique humecté avec une dissolution concentrée de carbonate ammonique dans de l'eau privée d'air par l'ébullition.

Le *sel plombique* est un précipité jaune, pulvérulent, qui se forme quand on verse la dissolution du sel précédent dans de l'acétate plombique. Il est complétement insoluble dans l'eau. Une dissolution alcoolique d'acide cétrarique produit, dans une dissolution alcoolique d'acétate plombique, un mélange en proportions variables du sel précédent et d'un sel basique.

Le *sel argentique* est un précipité jaune qui devient brun très rapidement.

L'acide cétrarique rivalise avec l'acide gallique pour la facilité avec laquelle ils se décomposent sous l'influence de l'air et de la chaleur. Quand on fait bouillir l'acide avec de l'eau, il devient brun et l'eau jaunit. La dissolution alcoolique se colore à la longue par l'ébullition en jaune, jaune-brun et finalement en noir, et la saveur amère disparaît complétement. Les combinaisons avec les alcalis se décomposent encore plus rapidement. Lorsqu'on fait bouillir le sel ammonique et qu'on l'évapore ensuite à siccité, il reste un sel ammonique soluble, acide et brun, qui contient un acide analogue à l'acide humique. Si l'on fait bouillir un sel à alcali fixe, on peut précipiter l'acide brun au moyen d'acide chlorhydrique.

ACIDE LICHESTÉRIQUE. — Le nom de cet acide est formé de λειχην, lichen, et στεαρ, suif, vu l'analogie qu'il présente avec les acides gras.

Nous avons vu plus haut comment on sépare cet acide de l'acide cétrarique au moyen d'alcool à 0,92 à 0,94 D. Il cristallise pendant le refroidissement de la liqueur bouillante et filtrée, et doit être encore purifié par de nouvelles cristallisations dans de l'alcool à 45 p. 100.

Il cristallise en petites tables quadrangulaires obliques incolores, qui se réduisent par la dessiccation en une masse lamelleuse et nacrée.

Il est inodore, mais il a une saveur rance et âcre sans la moindre amertume. Il fond à 120° et se réduit en un liquide huileux qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il n'est pas volatil et se décompose par la distillation sèche; il est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. L'alcool mélangé avec beaucoup d'eau ne le dissout qu'à l'aide de l'ébullition; mais c'est dans ce mélange qu'il cristallise le mieux.

L'alcool plus concentré le dépose en verrues formées d'aiguilles, ou en gouttes oléagineuses. Il se dissout facilement dans l'éther, dans les essences et dans les huiles grasses.

L'acide séché à 100° a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	70,44	29	70,49
Hydrogène. . .	10,10	50	10,10
Oxygène. . . .	19,46	6	19,41

Le sel plombique a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	49,50	29	49,82
Hydrogène. . .	6,87	48	6,85
Oxygène. . . .	11,54	5	11,41
Oxyde plombique.	32,09	1	31,89

La formule de l'acide cristallisé est donc $\dot{H} + C^{29}H^{48}O^{5}$; il contient 3,5 p. 100 d'eau.

Cet acide est plus fort que l'acide précédent, et ne se décompose pas sous l'influence de l'air. Les dissolutions aqueuses des sels alcalins écument comme de l'eau de savon; c'est cette propriété qui lui a valu son nom. Les acides puissants le précipitent en flocons blancs.

Le *sel potassique* qui se forme dans un excès de potasse est un précipité floconneux jaune qui ressemble au bistéarate potassique. Il est très soluble dans l'eau pure, mais il en est précipité par une certaine quantité de potasse ou de carbonate potassique. La dissolution du sel sec dans l'alcool bouillant le dépose par le refroidissement en poudre demi-cristalline, qui attire l'humidité de l'air et se convertit en masse cohérente et transparente. Si l'on sépare l'alcool par la distillation, le sel reste sous forme

de sirop très soluble dans l'eau et d'une saveur savonneuse désagréable. Il a une faible réaction alcaline.

Le *sel sodique* ressemble au précédent, mais la dissolution alcoolique bouillante et saturée ne dépose rien ; quand par l'évaporation elle a été ramenée à l'état de sirop, elle dépose à la longue des grains cristallins. Il est parfaitement neutre.

Le *sel ammonique* neutre est très soluble et cristallisable. Pendant l'évaporation il perd de l'ammoniaque et devient gélatineux par le refroidissement ; on peut même le tirer en longs fils dans lesquels on distingue, à l'aide du microscope, des cristaux enchevêtrés très fins, mous et transparents. Le sel acide sec est blanc et soyeux ; il est peu soluble dans l'eau et la rend trouble ; mais ce trouble disparaît par l'addition d'ammoniaque.

Le *sel barytique* est un précipité blanc-grisâtre, qui s'agglutine dans l'eau bouillante. Il a été analysé par la combustion et a conduit aux mêmes résultats que le sel plombique.

Le *sel plombique*, préparé par double décomposition, est un précipité floconneux blanc ; quand on porte la liqueur à l'ébullition, il s'agglutine et forme une masse opaque, jaunâtre et demi-liquide, analogue à un onguent de plomb. Il durcit de nouveau par le refroidissement, mais il se ramollit entre les doigts et devient demi-liquide à 100°.

Le *sel argentique* est un précipité blanc-grisâtre qui devient violet au soleil. Il se ramollit et s'agglutine par l'ébullition ; à 100°, il se décompose, devient brun foncé, et prend une odeur rance.

ACIDE NITROPICRIQUE. — L'on sait que l'acide nitropicrique, suivant la manière dont il a été préparé, prend le nom d'acide picrique, d'acide nitrophénisique, ou d'acide chrysolépique ; tous ces acides possèdent la même composition et la même capacité de saturation ; mais ils présentent certaines différences qui tendent à faire croire à l'existence de modifications isomériques.

M. *Rieckher* (1) a entrepris une recherche comparative très détaillée sur ces acides et leurs sels, et croit avoir trouvé des différences qui ne paraissent pas cependant suffisamment démontrées. Pour n'être pas trop long, je renvoie pour les détails au mémoire original, qui n'est pas sans intérêt.

BASES VÉGÉTALES. — ACTION DU CHARBON SUR LES SELS DES BASES VÉGÉTALES. — M. *Warrington* (2) a attiré l'attention sur la propriété du charbon animal de précipiter plusieurs sels de bases végétales de leurs dissolutions. Il a trouvé que le charbon animal, bouilli préalablement dans

(1) Archiv der Pharm., XLIV, 149.
(2) Phil. Mag., XXVII, 271.



l'acide chlorhydrique, précipite complétement le sulfate quinique, l'acétate morphique et l'acétate strychnique de leurs dissolutions dans l'eau. Il faut en conséquence employer le charbon avec précaution quand on veut enlever la matière colorante des sels bruts.

BASES VÉGÉTALES AVEC ACIDE TARTRIQUE ET BICARBONATE POTASSIQUE. — M. *Oppermann* (1) a indiqué une méthode à l'aide de laquelle on peut distinguer certaines bases végétales, qu'on pourrait facilement confondre quand elles se trouvent mélangées. Elle consiste à les combiner avec l'acide tartrique et à examiner si elles sont précipitées ou non par le bicarbonate potassique ou sodique. Pour que cet essai donnât des résultats parfaitement décisifs, il faudrait que toutes les bases eussent été soumises à ce traitement, ce qui n'a pas encore eu lieu. Ses expériences n'ont porté que sur sept bases plus ordinaires, savoir : la strychnine, la brucine, la morphine, la narcotine, la quinine, la cinchonine et la vératrine. Sur ces sept bases, quatre sont précipitées, la strychnine, la narcotine, la cinchonine et la vératrine; tandis que les trois autres, la brucine, la morphine et la quinine, ne le sont pas. On peut donc reconnaître facilement la présence de la strychnine dans la brucine, de la narcotine dans la morphine, et de la cinchonine dans la quinine, en mélangeant leur tartrate avec du bicarbonate potassique. Quand la dissolution est très étendue, la strychnine ne se précipite pas immédiatement; mais, au bout d'un quart d'heure, elle se dépose entièrement en longues aiguilles minces.

RÉACTION DE LA STRYCHNINE. — M. *Marchand* a découvert il y a quelques années une réaction caractéristique de la strychnine, qui consiste en ce que cette dernière devient bleue quand on la traite par de l'hyperoxyde plombique et de l'acide sulfurique contenant de l'acide nitrique. M. *Herzog* (2), qui a voulu employer réciproquement la strychnine pour découvrir l'acide nitrique dans l'acide sulfurique, a trouvé que tous les acides sulfuriques qu'il examinait contenaient de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'enfin il obtînt aussi une coloration bleue avec de l'acide sulfurique d'une pureté absolue; d'où il résulte que la présence de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique ne joue aucun rôle dans cette réaction.

QUININE. — M. *Stenhouse* (3) recommande comme une méthode facile pour reconnaître la présence de la quinine ou de la cinchonine dans une écorce de quinquina, de faire bouillir une portion de l'écorce avec de l'acide sulfurique étendu, de filtrer, de précipiter la dissolution par un petit excès de carbonate potassique, de recueillir le précipité, le sécher et

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 342.
(2) Archiv der Pharm., XLIV, 172.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXV, 146.

le distiller avec un peu de potasse caustique dans un tube coudé : le produit de la distillation est de la quinoline qui est facile à reconnaître par l'odeur et par ses propriétés alcalines. Il ne faut cependant pas perdre de vue que la strychnine produit aussi de la quinoline par le même traitement.

SULFATE QUINIQUE FALSIFIÉ AVEC DE LA SALICINE. — Quelques droguistes peu honnêtes ont l'habitude de mélanger le sulfate quinique avec de la salicine. On peut facilement découvrir cette falsification, quand la quantité de la salicine est un peu considérable, par la couleur rouge que l'acide sulfurique concentré communique au mélange ; mais lorsque le mélange ne contient que 10 p. 100 de salicine, il prend une couleur brunâtre semblable à celle qu'occasionneraient des matières organiques qui y seraient tombées. Lorsque ce cas se présente, M. *Peltier* (1) recommande de dissoudre l'essai dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, et d'ajouter ensuite douze parties d'eau qui précipite la salicine à l'état incolore, qu'on peut facilement laver et reconnaître à sa saveur amère et à la couleur rouge pur qu'elle donne avec l'acide sulfurique.

M. *Nevins* (2) traite 2 grains du sel en question par 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique, dans une capsule de porcelaine. Le sel pur, ainsi que celui qui contient de la salicine, se dissout immédiatement; mais l'amidon ou les matières grasses ne se dissolvent pas. Quand ensuite on chauffe légèrement, le sel pur reste incolore, tandis que les matières organiques se carbonisent. On peut découvrir de cette manière 1 ou 2 p. 100 de matières organiques étrangères, mélangées avec le sulfate quinique.

VALÉRATE QUINIQUE. — M. *Wittstein* (3) a examiné le valérate quinique. Lorsqu'on dissout 1 p. d'acide valérique oléagineux dans 60 p. d'eau, qu'on ajoute 3 p. de quinine récemment précipitée, et qu'après avoir porté le tout à l'ébullition on filtre la liqueur bouillante et qu'on l'abandonne à elle-même à un endroit froid, le sel cristallise au bout de quelques jours. On évapore ensuite l'eau-mère à une température inférieure ou égale à 50°, et l'on peut continuer jusqu'à siccité. On obtient de cette manière 5 p. de sel.

Il cristallise en tables rhomboïdales obliques, incolores et nacrées, ou bien en aiguilles opaques groupées en étoiles ; il a une faible odeur d'acide valérique et une saveur très amère. Il est inaltérable à l'air. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau, devient visqueux, fond et se réduit en un liquide incolore. Il se dissout dans 110 p. d'eau froide et dans 40 p. d'eau bouillante. Quand on évapore la dissolution, saturée par l'ébullition,

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 135.
(2) Chem. Gazette, n° 70, p. 395.
(3) Buchner's Rep., XXXVII, 295.

à une température supérieure à 50°, elle dépose le sel en gouttes oléagineuses, qui, en se solidifiant par le refroidissement, prennent la consistance d'une résine, et exigent plus de 1000 p. d'eau pour se dissoudre. Le sel cristallisé se dissout dans 6 p. d'alcool froid à 80 p. 100 et dans son poids d'alcool bouillant. Il est aussi très soluble dans l'éther. Le sel résineux se dissout aussi bien dans l'alcool et dans l'éther que le sel cristallisé.

D'après l'analyse, il est composé de :

	SEL CRISTALLISÉ.			SEL FONDU.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Quinine . . .	51,355	2	51,411	71,855	2	71,629
Acide valérique.	14,980	1	14,719	20,225	1	20,505
Eau	33,665	24	33,870	7,920	4	7,866

ACHILLÉATE QUINIQUE. — M. *Zanon* (1) a décrit l'achilléate quinique. On le prépare en saturant l'acide concentré par la base. Vers la fin de l'opération, on ajoute un peu d'alcool, et on porte à l'ébullition. Pendant le refroidissement, il cristallise en prismes groupés en rosaces, excessivement amers, et très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

QUINOLINE. — M. *Hofmann* (2) a trouvé que la quinoline (Rapports 1843, p. 206, et 1845, p. 307) et la leucoline (Rapp. 1844, p. 344) sont le même corps.

MÉTAMORPHOSE DE LA MORPHINE PAR L'ACIDE SULFURIQUE. — M. *Arppe* (3) a décrit une modification particulière que l'acide sulfurique fait éprouver à la morphine. Quand on arrose du sulfate morphique avec de l'acide sulfurique dilué, qu'on évapore et qu'on chauffe à 150° ou 160°, il reste une masse brune, qui produit avec l'eau un précipité blanc. Si l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition, le précipité se redissout, et la partie dissoute se dépose de nouveau par le refroidissement de la liqueur bouillante et filtrée, si elle est suffisamment concentrée. La portion qui ne s'est pas dissoute la première fois se dissout dans une nouvelle addition d'eau, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Il ne reste finalement sur le filtre qu'un faible résidu brun, tandis que la liqueur filtrée et le dépôt qu'elle forme sont incolores. On lave le précipité blanc pour enlever l'acide sulfurique, et on le sèche à une douce chaleur. L'eau-mère qui a déposé le précipité en contient encore un peu en dissolution ; mais elle se colore et se décompose pendant l'évaporation.

Le précipité qu'on obtient ainsi paraît amorphe, même avec un gros-

(1) Memorie dell' Imp. R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, vol. II.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 427.

(3) Ibid., LV, 96.

sissement de 200 fois, et présente des globules brillants. Quand il est pur, il est terreux et blanc ; quelquefois il est brunâtre. Exposé à l'air, il devient à la longue verdâtre. Il est très peu soluble dans l'eau, et si l'on évapore cette dissolution, elle devient vert-émeraude. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus le dissolvent facilement, et les alcalis l'en précipitent en flocons blancs et légers, qui sont remarquables par la rapidité avec laquelle ils deviennent verts à l'air. Les alcalis caustiques dilués le dissolvent ; le carbonate ammonique ne le dissout pas. Les acides et les alcalis concentrés le brunissent et le décomposent. On n'a pas réussi à régénérer la morphine ou un sel de morphine.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	61,12	140	61,41
Hydrogène . .	5,88	160	5,84
Nitrogène. . .	3,96	8	4,11
Oxygène . . .	14,38	24	14,01
Acide sulfurique.	14,66	5	14,63

Ces nombres reposent sur la supposition que l'oxyde ammonique dans le sulfate morphique a été converti, à la température élevée à laquelle ce sel a été exposé, en ammoniaque, et que par conséquent le nouveau corps est du sulfate ammoniacal copulé avec la même combinaison que dans la morphine, et qui en outre, sur 4 atomes de sel ammoniacal, est combiné avec 1 atome d'acide sulfurique.

La formule du sulfate morphique est $N\dot{H}^4\dddot{S} + C^{35}H^{34}O^6$. Celle du nouveau corps est $4\,(NH^3\dddot{S} + C^{35}H^{34}O^6) + \dddot{S}$. Nous connaissons deux combinaisons d'acide sulfurique et d'ammoniaque : l'une est $NH^3\dddot{S}$, et l'autre $3NH^3 + 4\dddot{S}$.

Lorsqu'on dissout ce corps dans l'acide chlorhydrique, et qu'on mélange la dissolution avec du chlorure barytique, ce dernier ne précipite qu'une très petite partie de l'acide sulfurique. Il aurait été d'un très haut intérêt de déterminer la quantité d'acide sulfurique qui en est précipitée ; car il est très probable que ce n'est que le cinquième atome qui se sépare, et que ce qui reste en dissolution est un sel ammoniacal neutre copulé. Cette manière d'envisager la composition rationnelle de ce corps est d'un très grand intérêt ; elle mériterait qu'on approfondît davantage cette réaction, et qu'on étendît ces expériences aussi sur d'autres bases.

Le corps vert qui se forme par l'action de l'air contient aussi de l'acide sulfurique ; mais il a perdu les 2/5 de la quantité d'acide sulfurique qu'il contenait auparavant, de sorte qu'il ne lui en reste que 5,93 p. 100. Une

étude plus approfondie de ce corps pourrait aussi conduire à une connaissance plus exacte de la composition rationnelle de ces deux combinaisons.

PIPÉRINE ET NARCOTINE. — MM. *Rochleder* et *Wertheim* (1) ont annoncé dans une courte notice qu'ils ont réussi à prouver que la pipérine est une combinaison d'un acide nitrogéné avec de l'aniline, et qu'ils ont pu préparer cet acide artificiellement. La pipérine contient 1 atome d'aniline et 2 atomes de cet acide. Ils ont trouvé en outre que la narcotine est un sel neutre d'une base particulière et d'un acide non nitrogéné, et que la narcogénine de M. *Blyth* (Rapport 1845, p. 304) est une combinaison de 2 atomes de la même base avec 1 atome du même acide. Nous attendons les détails ultérieurs avec impatience.

SANGUINARINE ET UNE AUTRE BASE DANS LA RACINE DE LA SANGUINAIRE. — M. *Riegel* (2) a trouvé que la sanguinaire du Canada renferme, outre la sanguinarine (Rapport 1843, p. 212), une autre base végétale qui se distingue de la sanguinarine par la propriété de produire des sels incolores.

On obtient cette base en épuisant la racine par un mélange d'acide acétique et d'eau. La dissolution contient les deux bases; l'on en précipite la sanguinarine par l'ammoniaque caustique, l'on neutralise la liqueur filtrée, ainsi que l'eau de lavage, par de l'acide acétique, on la concentre ensuite par l'évaporation, et on la précipite par l'acide tannique. Après avoir lavé et exprimé le précipité, on le fait digérer avec de l'hydrate calcique dans de l'alcool de 0,84 D. La partie que l'alcool ne dissout pas doit être soumise au même traitement tant que l'alcool dissout quelque chose. On précipite la chaux dissoute dans l'alcool par de l'acide carbonique, l'on sépare l'alcool par la distillation, et l'on dessèche le résidu au bain-marie. Cela posé, on épuise le résidu avec de l'eau bouillante, on évapore la dissolution à siccité, et l'on dissout la base dans l'éther, qui laisse une petite quantité de matière colorante insoluble. L'éther produit, par l'évaporation, une masse cristalline d'un blanc sale, qu'on dissout dans l'alcool pour la débarrasser de la matière colorante par le charbon animal; puis on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, qui dépose la base en petites tables incolores. Cette base est très peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'état isolé, elle n'a pas de saveur. Elle produit avec les acides des sels solubles dans l'eau et cristallisables; ils ont une saveur amère, et les alcalis en précipitent la base à l'état incolore. La suite de cette recherche a été annoncée.

PORPHYROXINE. — M. *Riegel* a aussi préparé la porphyroxine au moyen

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 255.
(2) Jahrb. für pr. Pharm., XI, 102.



de l'opium. Comme nous connaissons très peu de détails sur cette base, qui a été découverte par M. *Merck* (Rapport 1838, p. 382, éd. s.), je citerai ceux que M. *Riegel* a communiqués.

L'on épuise l'opium de Smyrne avec de l'éther, on distille les dissolutions, et l'on dessèche le résidu, qui se réduit en masse résineuse brune. L'eau extrait de ce résidu la méconine, qu'on obtient en cristaux incolores en évaporant la dissolution à siccité, et reprenant le résidu par l'éther et le charbon animal.

L'on épuise avec de l'alcool bouillant la partie insoluble dans l'eau, et l'on obtient par le refroidissement une masse cristalline confuse, qu'on redissout dans l'alcool bouillant, et l'on mélange ensuite la dissolution avec de l'ammoniaque caustique. Le précipité qui se forme est un mélange de porphyroxine et de narcotine que l'on sépare l'une de l'autre en le saturant par de l'acide chlorhydrique, et en exposant la dissolution concentrée à un endroit chaud et sec. Le sel narcotique se dépose peu à peu à l'état cristallin, et le sel porphyroxique forme une eau-mère épaisse. Quand il ne se dépose plus de sel narcotique, on le fait égoutter, on mélange l'eau-mère avec un peu d'eau, on la précipite par de l'ammoniaque en excès, et l'on dissout le précipité dans de l'alcool bouillant, qui dépose la porphyroxine pendant l'évaporation en aiguilles fines, incolores et brillantes.

Bébeerine. — MM. *Maclagan* et *Tilley* (1) ont fait des expériences sur la composition de la bébeerine (Rapport 1844, p. 248). Ils ont indiqué que l'arbre d'où elle provient est, d'après M. *Schomburg*, un nectandra, auquel on a donné le nom de nectandra rodiei, d'après M. *Rodie*, qui a découvert cette base. Cet arbre croît à Démérara; on a commencé à employer en médecine le sulfate des bases qu'il contient, et qui se prépare en grand sous le nom de sulfate de bébeerine.

Au moyen de ce sel on se procure la bébeerine pure en le dissolvant dans l'eau, précipitant par l'ammoniaque, mélangeant les bases humides avec de l'hydrate plombique, et évaporant à siccité au bain-marie. Le but de cette opération est de fixer une petite quantité d'acide tannique qui accompagne les bases dans le sel brut. On extrait ensuite les bases avec de l'alcool, on distille l'alcool, et l'on dessèche le résidu, qui forme une masse résineuse, amorphe et orange. En reprenant cette masse, réduite en poudre préalablement, par de l'éther, la bébeerine se dissout seule, et la sépéerine reste dans le résidu.

La bébeerine que l'éther fournit possède les propriétés qui ont déjà été indiquées dans le Rapport 1844, p. 249. Elle ne produit pas de quinoline par la distillation avec l'hydrate calcique. Le chlorhydrate bébeerique

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 105.

produit des sels doubles peu solubles avec les chlorures aurique, platinique, mercurique, cuivrique et ferrique. Les précipités qui se forment se dissolvent en très petite quantité dans l'eau et l'alcool bouillants, et s'en déposent par le refroidissement sans présenter trace de forme cristalline.

Ils ont analysé la bébeerine et le sel double avec le chlorure platinique, tous les deux après avoir été séchés à 100°.

La bébeerine a donné : (C = 75,85).

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	72,22	35	72,11
Hydrogène . . .	6,62	40	6,77
Nitrogène . . .	5,49	2	4,82
Oxygène . . .	16,51	6	16,30

Et le sel platinique a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	42,69	35	42,43
Hydrogène . . .	4,21	42	4,18
Nitrogène . . .	2,61	2	2,83
Oxygène . . .	10,36	6	9,59
Chlore	21,09	3	21,33
Platine	19,04	1	19,72

La formule du sel platinique est par conséquent $PtGl^2 + NH^4Gl + C^{35}H^{34}O^6$, et celle de la base $NH^3 + C^{35}H^{34}O^6$. Cette formule est exactement celle de la morphine ; de sorte que s'il n'y a pas eu quelque erreur dans l'analyse de ces deux bases, elles offrent l'exemple remarquable d'une isomérie parfaite, tout en possédant des propriétés très différentes. Il est évident que la composition rationnelle de la copule peut présenter une différence essentielle.

Bases végétales artificielles. — Aniline. — M. *Hofmann* (1) a trouvé que le nitrite benzidique (nitrobenzide) en dissolution dans l'alcool, qu'on mélange avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et dans lequel on plonge du zinc, produit de l'aniline. Le nitrite benzidique est composé de $C^{12}H^{10}O + \dddot{N}$. Le zinc, en se dissolvant, s'oxyde aux dépens de l'oxygène de la combinaison et de deux atomes d'oxygène, de deux atomes d'eau, dont l'hydrogène se porte sur le reste pour former $C^{12}H^{14}N^2$ ou $NH^3 + C^{12}H^8$, qui est l'aniline, qui se combine avec l'acide et donne lieu à un sel. En ajoutant de la potasse en excès à la dissolution, l'aniline se précipite, et on la retire du précipité au moyen de l'éther qui la fournit après l'évaporation.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 201.

M. *Hofmann* a employé cette réaction d'une manière assez intéressante pour distinguer la benzine d'autres corps oléagineux analogues. On prend une goutte du corps huileux, on l'arrose avec de l'acide nitrique fumant, et on chauffe de manière à le convertir en nitrite benzidique, qu'on précipite par une quantité d'eau suffisante. On traite ensuite le précipité, comme il vient d'être dit, par l'alcool, l'acide chlorhydrique et le zinc. Le résidu que laisse l'éther après l'évaporation produit, avec une dissolution d'hypochlorite calcique, la réaction ordinaire de l'aniline, c'est-à-dire une coloration violet-pourpre, s'il est de l'aniline, tandis que dans le cas contraire, lorsqu'on a opéré sur une autre huile volatile, cette réaction ne se produit pas.

Oxalate anilique a la distillation sèche. — M. *Gerhardt* (1) a trouvé que lorsqu'on chauffe l'oxalate anilique au-delà de 100° il se décompose de la manière suivante : quand la température a été élevée progressivement à 180°, on a une masse rougeâtre fondue qui n'est pas volatile à cette température, et qui prend en se solidifiant, par le refroidissement, une consistance butyreuse, tout en étant pénétrée de cristaux. Cette masse est composée de deux nouveaux corps qu'il a appelés *oxanilide* et *formanilide*.

L'alcool froid dissout la formanilide, et laisse l'oxanilide en écailles blanches et nacrées qui ressemblent à l'acide borique.

L'*oxanilide* est composée de $C^{14}H^{12}N^{2}O^{2}$, d'après les données de M. *Gerhardt*, qui ne sont pas accompagnées de résultats analytiques. Si cette formule exprime réellement la composition de ce corps, cette composition est fort remarquable. Elle représente de l'oxamide combinée avec la même copule, $C^{12}H^{8}$, qui, dans l'aniline, est combinée avec l'ammoniaque = $C^{12}H^{8} + NH^{2}\ddot{C}$.

L'oxanilide fond à 145° et cristallise par le refroidissement. A une température supérieure, elle produit un sublimé cristallin ; à 320°, elle entre en ébullition, dégage des vapeurs qui excitent la toux, et passe presque sans altération à la distillation. Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, dans l'alcool froid et dans l'éther, et se dissout en faible quantité dans l'alcool bouillant. Les acides et les alcalis étendus ne l'attaquent pas, ni même avec l'aide de l'ébullition. La potasse concentrée la convertit en oxalate potassique et aniline libre. Quand on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud, elle dégage un mélange d'oxyde carbonique et d'acide carbonique, et donne lieu, dans la dissolution, à du sulfate anilique.

La formanilide se trouve dissoute dans l'alcool avec lequel on a traité l'oxanilide. On sépare la majeure partie de l'alcool par la distillation, on

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 88.

mélange le résidu avec de l'eau qui précipite la matière colorante, on filtre et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Quand on évapore à l'aide de la chaleur, la formanilide se précipite à l'état fondu et se solidifie difficilement.

Elle cristallise en longs prismes rectangulaires aplatis, terminés par deux faces qui reposent sur les faces latérales étroites, et qui ressemblent aux cristaux d'urée. Elle est neutre, amère, fond à 46°, mais reste longtemps à l'état liquide, et ne se solidifie que lorsqu'on la touche. Quand elle a été fondue dans l'eau, elle reste liquide pendant plusieurs jours. Elle est très soluble dans l'eau et se dissout encore mieux dans l'alcool. Les acides et les alcalis dilués et froids ne l'attaquent pas : mais, à chaud, ils produisent de l'aniline et de l'acide formique ; l'acide se porte sur l'alcali, et l'aniline est mise en liberté, ou inversement quand on la décompose par un acide. Elle est composée de $C^{14}H^{14}N^2O^3$, ou bien de l'amide de l'acide formique copulée avec $C^{12}H^8$, comme l'indique la formule $C^{12}H^8 + \bar{N}\bar{H}^2C^2H^2O^2$.

La formamide n'est pas connue jusqu'à présent à l'état isolé ; mais il est évident qu'elle doit exister, et elle ne tardera probablement pas à être découverte, de même qu'on peut prévoir la découverte d'autres amides copulées, qui font partie de plusieurs bases végétales formées d'ammoniaque copulée.

M. *Gerhardt* (1) a trouvé en outre que, de même que l'ammoniaque se combine avec le sulfate cuivrique, l'aniline se combine aussi avec lui. On peut envisager cette combinaison comme du cuivre ammoniacal ordinaire, dans lequel chaque équivalent d'ammoniaque est copulé avec $C^{12}H^8$, $= \dot{C}u\dddot{S} + 2\,\bar{N}\bar{H}^3C^{12}H^8$.

ACIDE SULFANILIQUE. — M. *Gerhardt* (2) a observé que le sulfate anilique se convertit, sous l'influence de la chaleur, en un corps acide, qu'il appelle acide sulfanilique, et qui est composé de $C^{12}H^{14}N^2S^2O^6$. Si la composition rationnelle de ce corps est $\dot{\bar{H}}\dddot{S} + \bar{N}\bar{H}^2\ddot{S}C^{12}H^8$, il représente un acide sulfamidique dans lequel l'amide est copulée avec $C^{12}H^8$. Il est peu soluble, et se précipite en petites aiguilles de la dissolution de ses sels. Les données qui ont été publiées sont courtes et incomplètes.

CHLORANILINE. — M. *Hofmann* (3) ayant remarqué que l'isatine produit une grande quantité d'aniline quand on la distille sur l'hydrate potassique, en a conclu que si l'on distillait la chlorisatine sur l'hydrate potassique, on obtiendrait de l'aniline, dans laquelle 1 équivalent d'hy-

(1) L'Institut, n° 613, p. 342.
(2) L'Institut, n° 605, p. 275.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 1.

drogène serait remplacé par 1 équivalent de chlore, comme dans la chlorisatine.

Dans ce but, il a mélangé de la chlorisatine avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique, à laquelle il a ajouté en outre des morceaux d'hydrate potassique solide, et a soumis le tout à la distillation. Les vapeurs d'eau entraînaient un corps oléagineux qui cristallisait, soit dans le récipient, soit dans le col de la cornue. Quand on pousse la distillation trop loin, et qu'on laisse manquer d'eau dans la cornue, il se dégage de l'ammoniaque et des produits empyreumatiques, ce qu'il a cherché à éviter en arrêtant la distillation, ou bien en rajoutant de l'eau de temps en temps.

Le corps cristallisé qui passe à la distillation est réellement, ainsi qu'il l'avait prévu, de l'aniline dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore ; il lui a donné le nom de *chloraniline*.

Rien n'est plus facile que de l'obtenir à l'état de pureté. On la lave avec de l'eau, dans laquelle elle est à peine soluble, puis on la dissout dans de l'alcool bouillant qui la dépose par le refroidissement en octaèdres réguliers.

L'eau-mère en fournit encore par l'évaporation spontanée, et dépose quelquefois d'assez grands cristaux ; elle produit, jusqu'à la dernière goutte, des octaèdres réguliers. La chloraniline est une base salifiable. Elle a une odeur de vin agréable et une saveur aromatique brûlante. Elle fond à 64°, et forme une huile pesante un peu jaunâtre, qui commence à se figer à 57°. Lorsque le refroidissement s'opère lentement, elle cristallise quelquefois en grands octaèdres. Elle entre en ébullition à une température supérieure à 200°, et ne passe à la distillation qu'en éprouvant une décomposition partielle ; il se forme un corps bleuâtre amorphe qui sublime. En revanche, elle accompagne avec une grande facilité les vapeurs d'eau et d'alcool, de telle façon qu'on ne peut pas évaporer la dissolution alcoolique sans perte, et que les cristaux produisent une fumée blanche autour d'un bouchon humecté avec de l'acide chlorhydrique. Les vapeurs que dégage la chloraniline, quand on la chauffe, brûlent avec une flamme fuligineuse, claire et bordée de vert.

Elle est plus pesante que l'eau ; elle n'a pas d'action sur le papier de curcuma ni sur le papier de tournesol, mais elle verdit faiblement le papier de dahlia.

Elle est pour ainsi dire insoluble dans l'eau froide. Quand on l'agite avec de l'eau bouillante, on obtient une dissolution qui se trouble par le refroidissement, et qui dépose ensuite de petits octaèdres dont les arêtes sont très vives. Elle se dissout mieux dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide carbonique, l'éther, les huiles grasses et les essences.

Elle se comporte en général comme l'aniline ; la seule différence est que

l'acide chromique convertit l'aniline libre, ou ses sels, en un corps noir ou bleu-verdâtre, tandis que la chloraniline n'en est attaquée que lorsqu'on verse l'acide chromique sur des cristaux de chloraniline. La chloraniline ne précipite pas les sels ferreux ni ferriques, mais ces derniers deviennent verts en vertu d'une réduction partielle. Quand on fait bouillir une dissolution d'un sel ferrique avec de la chloraniline solide, il se précipite un corps d'un noir violet qui est soluble dans l'alcool. Les sels aluminiques et zinciques n'en sont pas précipités. Ces sels sont cependant précipités par l'aniline, ce qui est une preuve que les propriétés basiques de la chloraniline sont moins prononcées que celles de l'aniline. Le sulfate cuivrique qu'on fait bouillir avec de la chloraniline solide précipite un sel cristallin couleur de bronze, qui est insoluble dans l'eau, mais qui se dissout en petite quantité dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en écailles. Ce sel paraît être un sel double d'oxyde cuivreux et de chloraniline.

La dissolution de la chloraniline dans l'eau bouillante donne avec l'infusion de noix de galles un précipité floconneux jaune.

La chloraniline cristallisée a donné à l'analyse, C = 75,0 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,18	12	56,43
Hydrogène. . .	5,02	12	4,70
Nitrogène . . .	11,38	2	11,10
Chlore	27,45	2	27,75

$= NH^3 + C^{12} H^6 Cl$. M. *Hofmann* la représente, d'après la méthode métaleptique, par :

$$C^{12} \frac{H^6}{Cl} N.$$

Sels chloraniliques. — Les *sels chloraniliques* ont une grande tendance à cristalliser. La plupart se précipitent sous forme de bouillie cristalline, quand on ajoute un acide à une dissolution alcoolique de chloraniline. On les obtient à l'état de pureté par une nouvelle cristallisation dans l'eau ou l'alcool bouillants. Ils sont incolores; cependant les grands cristaux ont quelquefois une teinte jaunâtre. La chloraniline, étant une base faible, donne naissance à des sels qui rougissent le papier de tournesol, comme certains sels terreux et métalliques. Les alcalis caustiques et carbonatés précipitent la chloraniline de ses dissolutions salines sous forme de coagulum cristallin. L'acide carbonique de ces derniers s'échappe à l'état de gaz, et ne se combine pas avec la base. L'ammoniaque précipite aussi la chloraniline; mais si l'on chauffe de la chloraniline avec du sel ammoniac sec, l'ammoniaque en est chassée, et le chlorhydrate chloranilique sublime.

L'ammoniaque de la chloraniline se convertit dans les sels haloïdes en ammonium et dans les oxysels en oxyde ammonique, comme cela a lieu pour les autres bases d'ammoniaque copulée ; de sorte que dans le premier cas la base s'empare de 2 atomes d'hydrogène, et dans le second de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène.

Le *chlorhydrate chloranilique*, $\text{Am Cl} + \text{C}^{12}\,\text{H}^6\,\text{Cl}$, s'obtient en saturant de l'acide chlorhydrique bouillant par la base. Le sel cristallise pendant le refroidissement en grands cristaux incolores très bien déterminés. Par l'évaporation spontanée on obtient des cristaux encore plus grands. M. *Hofmann* a donné la figure cristalline des cristaux et la mesure des angles. Quand on chauffe ce sel, il devient blanc et opaque. On n'a pas dit s'il contenait ou non de l'eau de cristallisation. A l'aide d'une chaleur bien ménagée, on peut le sublimer comme le sel ammoniac. Quand on le chauffe rapidement, il se décompose en dégageant des vapeurs bleu-violacé.

Sel double avec le chlorure platinique, $\text{Pt Cl}^2 + \text{Am Cl C}^{12}\,\text{H}^6\,\text{Cl}$. — Lorsqu'on mélange la dissolution du sel précédent avec du chlorure platinique, on obtient un sel floconneux orange, qu'on peut laver avec de l'eau froide. Le mélange des dissolutions bouillantes des deux sels se prend par le refroidissement en masse cristalline lamelleuse. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, et dans un mélange d'alcool et d'éther. La dissolution aqueuse qu'on expose dans l'exsiccateur, dépose le sel en verrues arrondies dépourvues de facettes. Il a produit par la combustion 29,46 p. 100 de platine, et doit en contenir, d'après le calcul, 29,34 p. 100.

Combinaison avec le chlorure mercurique. — Quand on verse une dissolution alcoolique de chloraniline dans une dissolution bouillante de chlorure mercurique, le mélange se trouble au bout de quelques minutes, et se prend ensuite en bouillie formée de cristaux aciculaires. Ce sel n'a pas été analysé ; mais il doit correspondre au chlorure mercurique ammoniacal, dans lequel l'ammoniaque est combinée avec le chlorure de $\text{C}^{12}\,\text{H}^6$, faisant fonction de copule.

Sel double avec le chlorure stanneux. — On l'obtient en mélangeant les dissolutions des deux sels. Le mélange, qui est clair en commençant, se prend quelque temps après en masse cristalline d'un blanc d'argent.

Le *sulfate chloranilique*, $\text{Am}\,\dddot{\text{S}} + \text{C}^{12}\,\text{H}^6\,\text{Cl}$, est un précipité cristallin volumineux, qui se forme quand on verse de l'acide sulfurique dilué dans une dissolution alcoolique de chloraniline. La dissolution de ce précipité dans l'eau bouillante dépose par le refroidissement des lamelles cristallines, qui ont une teinte violette. L'alcool bouillant, dans lequel il est moins soluble, le dépose en aiguilles déliées, d'un blanc d'argent ; les cristaux qui se forment par l'évaporation dans l'exsiccateur ne sont pas

mieux déterminés. Quand on le chauffe, il dégage en commençant un peu de chloraniline; mais le résidu noircit et dégage de l'acide sulfureux.

Le *nitrate chloranilique* s'obtient en dissolvant la base dans de l'acide nitrique dilué et chaud, et se dépose par le refroidissement en grandes lames, qui ont une teinte rougeâtre. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool hydraté. Quand on le chauffe, il fond et noircit. Le résidu se dissout dans l'alcool en lui communiquant une superbe couleur violette; mais la dissolution dépose une partie du sel à l'état inaltéré et cristallin.

Le *phosphate chloranilique* se dépose en cristaux lamelleux, quand on verse de l'acide phosphorique dans une dissolution alcoolique de la base. Il se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool.

L'*oxalate chloranilique* $\dot{A}m\,\dddot{\overline{C}}{}^{2} + C^{12}H^{6}\,\overline{Cl} + 2\,\dot{\overline{H}}$ s'obtient en dissolvant de la chloraniline dans une dissolution chaude d'acide oxalique, et se dépose pendant le refroidissement en longs prismes striés, formés d'aiguilles, et qui ressemblent à des cristaux de salpêtre. Il a une saveur douceâtre, mais brûlante. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution se colore peu à peu à l'air, et dépose une poudre rouge. On n'a pas pu produire l'oxalate neutre, ni l'oxalate acide avec l'aniline ordinaire.

MÉTAMORPHOSES DE LA CHLORANILINE. — Lorsqu'on fait passer les vapeurs de chloraniline sur du potassium chauffé, elle s'allume, brûle et produit du chlorure potassique et du cyanure potassique, et le charbon en excès se mélange avec eux. La chaux caustique, dans les mêmes circonstances, la décompose d'une autre manière; la moitié de la chloraniline seulement se convertit en aniline $= C^{12}H^{14}N^{2}$, dont tout le chlore se combine avec le calcium pour former du chlorure calcique, tandis que l'autre moitié produit de l'eau, de l'ammoniaque et du charbon qui reste mélangé avec la chaux. M. *Hofmann* a calculé que 2 atomes de chloraniline donnent naissance à 1 atome d'aniline, 2 atomes de chlorure calcique, 2 atomes d'eau, 1 équivalent d'ammoniaque et 12 atomes de charbon qui se dépose, mais qui exerce une action décomposante sur l'eau et sur l'ammoniaque, quand la température est plus élevée.

La chloraniline se décompose dans un mélange de chlorate potassique et d'acide chlorhydrique; la liqueur, qui prend une couleur violette au commencement, devient incolore vers la fin de la réaction, et dépose un corps cristallin jaune, qui cristallise dans sa dissolution alcoolique bouillante en écailles jaunes d'or, qui ne sont autre chose que le chloranile de M. *Erdmann* (Rapport 1841, p. 175). Si l'on arrête l'opération avant que la couleur ait disparu, on obtient de la chloraniline mélangée avec une matière brune visqueuse, qui est très soluble dans l'éther. Quand on

la soumet, à l'état isolé, à la distillation sèche, elle produit un corps huileux, qui est l'acide chlorophénisique de M. *Laurent*.

Le chlore produit avec la chloraniline le même acide et un autre corps neutre, que M. *Hofmann* a appelé *trichoraniline*, et sur lequel je reviendrai à l'occasion des produits de métamorphoses de l'indigo.

Le brome en dégage de l'hydrogène, et donne lieu à une nouvelle combinaison qui contient à la fois du chlore et du brome, qu'il a appelée *chlorodibromaniline*, et dont je parlerai quand j'en serai à la trichloraniline.

L'acide nitrique décompose la chloraniline, et donne, comme dernier produit, un corps qui ressemble à l'acide nitropicrique. Il se forme auparavant un produit intermédiaire qui a un aspect résineux. Cette réaction a cela de remarquable que le chlore ne quitte point la combinaison sous forme d'acide chlorhydrique ou à l'état de liberté, mais qu'il reste toujours combiné sous la forme de chlorure d'un radical composé, qui fait fonction de copule dans les nouvelles combinaisons. L'étude de la réaction de l'acide nitrique sur la chloraniline n'est point encore complète.

BROMANILINE. — Quand on soumet la bromisatine à la distillation sur de l'hydrate potassique très concentré, on obtient de la bromaniline, comme il a été dit à l'égard de la chloraniline.

Le procédé de M. *Erdmann* pour prépaıer la bromisatine n'en fournit que très peu, de sorte que M. *Hofmann* a eu recours à un autre moyen, qui consiste à traiter l'isatine par de l'eau de brome, à reprendre le nouveau produit par de l'esprit de vin et à le dissoudre dans de l'alcool fort, qui le dépose à l'état cristallisé.

La distillation avec l'hydrate potassique se passe exactement comme celle de la chloraniline, et les produits se ressemblent tellement, qu'on ne peut pas les distinguer à la simple vue. La bromaniline est composée de $\text{N̶}H^3 + C^{12}H^6\text{B̶r}$; elle possède la même forme cristalline et la même solubilité que la précédente; la seule différence, suivant M. *Hofmann*, est que le point de fusion de la bromaniline est moins élevé. A 50°, elle est fondue, et forme une huile violacée qui se fige à 46°. Elle produit les mêmes réactions, les mêmes sels isomorphes et le même sel double de chlorhydrate bromanilique et de chlorure platinique. Toutefois elle a donné lieu à un sel neutre avec l'acide oxalique, et l'on n'a pas pu obtenir le sel acide. L'oxalate cristallise confusément; il est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et ne contient pas d'eau de cristallisation.

DIBROMANILINE. — M. *Hofmann* a préparé encore une autre base, qu'il a appelée *dibromaniline*.

On l'obtient en distillant la bibromisatine (Rapport 1840, p. 243) avec de l'hydrate potassique; elle passe à la distillation à l'état fondu, et se fige

dans le récipient. On la lave avec de l'eau pour enlever l'ammoniaque libre, et on la dissout ensuite dans l'alcool bouillant, qui la dépose en grands prismes rhomboïdaux aplatis et incolores. Elle fond entre 50° et 60°, et forme une huile foncée qui se maintient longtemps à l'état liquide, et qui se prend rapidement en masse cristalline quand on la touche. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante; la dissolution se trouble par le refroidissement, et dépose de toutes petites aiguilles. La dissolution alcoolique cristallise jusqu'à la dernière goutte. Ses dissolutions sont sans action sur le papier de tournesol rougi; celle dans l'acide chlorhydrique colore le bois de sapin en jaune, comme celle d'aniline. Les sels qu'elle forme sont cristallisables et ont une réaction acide. Les alcalis la précipitent de ses dissolutions salines. Le chlorhydrate produit avec le chlorure platinique un sel double cristallin jaune et peu soluble. Quand on fait bouillir le chlorhydrate, la base s'en sépare, et vient surnager à l'état fondu à la surface. Lorsqu'on dissout la base dans un peu d'acide chlorhydrique concentré et qu'on évapore la dissolution dans le vide sur de l'hydrate calcique, le résidu sec qui reste finalement contient une quantité considérable de la base à l'état libre. On peut cependant obtenir ce sel cristallisé, sous forme de végétations cristallines, par le refroidissement de la dissolution chaude et saturée. D'après l'analyse de M. *Hofmann*, la base est composée de $\text{NH}^3 + \text{C}^{12}\,\text{H}^4\,\text{Br}^4$, et le chlorhydrate de $\text{NH}^4\,\text{Cl} + \text{C}^{12}\,\text{H}^4\,\text{Br}^4$.

Ce travail est d'un très grand intérêt. Il a été exécuté en entier dans l'esprit de la métalepsie, et a acquis une importance théorique apparente par la supposition que le chlore est un des éléments d'une base salifiable. La métalepsie n'admet pas l'idée de combinaisons copulées; de sorte que les propriétés basiques des bases végétales ne sont pas dues à l'ammoniaque, mais chaque élément contribue pour sa part à la propriété basique de la combinaison. De ce point de vue, la circonstance que le chlore remplace l'hydrogène sans détruire la propriété basique doit nécessairement frapper l'imagination et confirmer l'opinion de M. *Dumas*, que les éléments d'une combinaison n'agissent pas par leurs propriétés électro-chimiques, mais seulement d'après la place qu'ils occupent dans la combinaison. C'est sous ce point de vue que M. *Hofmann* a étudié la chloraniline et la bromaniline, et M. *Liebig* lui-même, sous la direction duquel ces recherches ont été faites, a annexé une note (1) au Mémoire de M. *Hofmann*, dans laquelle il a déclaré que ce travail a fourni la preuve décisive que les propriétés chimiques d'une combinaison ne dépendent en aucune façon de la nature des éléments qu'elle contient, ainsi que le suppose la théorie électro-chimique, mais uniquement de la manière dont les éléments sont placés.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 1.

Les recherches intéressantes de M. *Liebig* sur les bases végétales nous ont appris que ces dernières s'emparent dans les sels haloïdes d'un équivalent d'hydrogène, et dans les oxysels d'un atome d'eau, que la base à l'état isolé ne contient pas, ce qui prouve d'une manière bien évidente que c'est l'ammoniaque qui fait fonction de base dans ces composés. Mais M. *Liebig* s'est donné beaucoup de peine pour anéantir ce résultat rationnel si clair, auquel ses expériences l'avaient conduit, et il a si bien réussi que le véritable état des choses a complétement échappé à un grand nombre de chimistes et en particulier à ses élèves. Dès qu'on admet que dans ces bases c'est l'ammoniaque qui est la base, il est assez indifférent, pour la propriété basique, que l'ammoniaque soit copulée avec un radical semblable à $C^{12} H^{8}$, comme dans l'aniline, ou avec un autre radical, tel que $C^{12} H^{6}$ Ꞡl, comme dans la chloraniline; car c'est toujours l'ammoniaque qui est la base. La chloraniline n'est pas, du reste, la première base chlorée qui ait été découverte; nous connaissions depuis longtemps l'ammoniaque copulée avec l'amide de chlorure platineux dans la base de Gros.

Chlorocinchonine. — Après que M. *Laurent* (1) a eu connaissance du travail de M. *Hofmann*, il a essayé de remplacer l'hydrogène par du chlore dans des bases naturelles, et il a publié une courte notice sur la manière dont se comporte la cinchonine à cet égard. Quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate cinchonique, il se forme un précipité peu soluble, qui est un sel d'une cinchonine dans laquelle la substitution dont nous parlons a eu lieu. Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse bouillante de ce sel avec de l'ammoniaque caustique, l'on obtient un précipité qui est la base modifiée, la *chlorocinchonine*, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le même nombre d'équivalents de chlore. Cette base a une réaction alcaline, cristallise en aiguilles, produit des sels cristallisables avec les acides, et donne de la quinoline par la distillation sèche avec l'hydrate potassique.

Si, au lieu du chlore, on introduit du brome dans la dissolution chaude de chlorhydrate cinchonique, la même réaction a lieu, et l'on obtient de la bromocinchonine, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène seulement est remplacé par 1 équivalent de brome. Il dit avoir même obtenu de la bromocinchonine, dans laquelle 2/3 d'équivalent d'hydrogène seulement étaient remplacés par du brome. Ces nouvelles bases donnent des sels analogues à ceux de la cinchonine naturelle. Probablement seront-ils décrits avec plus de détails plus tard. M. *Laurent* est triomphant de sa découverte, qui, en effet, est très intéressante, mais qui, d'après les expé-

(1) Comptes-rendus 1845, 1er sem., p. 1587.

riences de M. *Hofmann*, était facile à prévoir, et peut encore s'étendre sur plusieurs autres bases.

M. *Laurent* a ajouté : « Si les partisans de la théorie électro-chimique ne trouvent pas maintenant que les preuves que j'ai avancées en faveur de mon opinion sont suffisantes, je les prie de vouloir bien me faire connaître les recherches qu'ils désirent que je fasse pour leur prouver qu'ils ont tort. C'est la meilleure preuve que je peux leur donner. Aucune réaction, aucune propriété ne témoigne en faveur de leur théorie ; aucune de leurs données ne s'accorde avec l'expérience. Ayant été poussés dans leurs derniers retranchements, ils ont répondu que ma théorie était absurde, et, au lieu de la réfuter par des expériences, ils ont inventé des mots dépourvus de sens. Leur dernier mot est que dans les combinaisons organiques les atomes ne sont pas combinés, mais *copulés*. » Une déclaration de cette nature exige naturellement une réponse. M. *Laurent* demande entre autres que les preuves soient des faits. Ne s'est-il pas aperçu que les opinions ne diffèrent pas sur les faits qui peuvent être démontrés, mais sur le point de vue rationnel dont on les envisage ? Or ce dernier demande de la sagacité dans la conception et des idées claires, ce dont on n'a le droit d'exiger de personne plus que la nature ne lui a accordé.

TOLUIDINE. — MM. *Hofmann* (1) et *Muspratt* ont encore décrit une autre base, qu'ils ont appelée *toluidine*.

On l'obtient en traitant le nitrite toluidique (nitrotoluide, protonitrobenzoène, *Deville*, Rapport 1842, p. 207) par l'hydrogène sulfuré. On dissout le nitrite toluidique dans de l'alcool saturé de gaz ammoniac ; l'on sature cette dissolution par de l'hydrogène sulfuré, et on l'abandonne à elle-même dans un flacon bouché, jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré ait disparu. La liqueur dépose pendant ce temps du soufre à l'état cristallisé. On sature ensuite derechef la dissolution par de l'hydrogène sulfuré ; on l'abandonne à elle-même comme plus haut, et l'on répète cette opération encore quatre ou cinq fois ou davantage. La réaction est lente, mais sûre. On peut l'accélérer un peu en maintenant la liqueur presque en ébullition, quand on la sature pour la première fois par l'hydrogène sulfuré. Dès que l'on croit que le nitrite est presque entièrement décomposé (on ne réussit jamais à le décomposer complétement), on sursature légèrement la liqueur par de l'acide chlorhydrique ; on la mélange ensuite avec de l'eau, et on l'agite avec de l'éther. Le but de cette opération est d'enlever le nitrite toluidique non décomposé, que l'éther dissout, et qui forme le résidu après la distillation de l'éther. On soumet ensuite la liqueur à la distillation pour en séparer l'alcool ; on la ramène au tiers de son volume ; on mélange le résidu avec de l'hydrate potas-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 1.

sique, de manière à sursaturer l'acide chlorhydrique, et l'on distille de nouveau. L'eau qui passe à la distillation entraîne de l'ammoniaque et une huile incolore ou faiblement jaunâtre, qui tombe au fond de l'eau et se prend peu à peu en masse cristalline. Cette huile est la toluidine.

L'eau qui passe à la distillation renferme aussi une quantité notable de toluidine, qu'on extrait en la saturant par de l'acide oxalique, évaporant à siccité et faisant bouillir le résidu avec de l'alcool, qui dissout l'oxalate de toluidine et laisse l'oxalate ammonique. L'oxalate de toluidine cristallise presque complétement par le refroidissement de la dissolution alcoolique.

Pour en séparer la toluidine, on dissout l'oxalate dans l'eau bouillante, et on ajoute un petit excès d'hydrate potassique : la toluidine vient surnager sous forme d'une huile, et se prend par le refroidissement en masse cristalline rayonnée. On la lave avec de l'eau froide pour la débarrasser de l'eau-mère ; on la fait égoutter sur du papier joseph, et, après l'avoir séchée, on la distille dans une cornue munie de son allonge, dans laquelle la toluidine se prend en masse cristalline.

La toluidine a une odeur vineuse aromatique et une saveur brûlante comme l'aniline. Elle est plus pesante que l'eau pure, fond à 45°, bout à 198°, et distille sans altération. Le liquide qui passe à la distillation est transparent, et réfracte fortement la lumière avant de se figer. Elle se volatilise lentement à l'air ; quand on en approche un bouchon humecté avec de l'acide chlorhydrique, il se forme des nuages blancs autour du bouchon. Elle passe très facilement à la distillation avec les vapeurs d'eau et d'alcool. Elle bleuit faiblement le papier de tournesol rougi, verdit le papier de dahlia, et ne produit aucune réaction sur le papier de curcuma. Elle est peu soluble dans l'eau froide et un peu mieux dans l'eau bouillante, qui la dépose en lames minces pendant le refroidissement. Elle est assez soluble dans l'alcool, et cristallise dans une dissolution chaude et saturée en grandes lames qui remplissent toute la liqueur. L'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide carbonique, les huiles grasses et les essences la dissolvent facilement. L'éther l'enlève de la dissolution dans l'eau.

La toluidine ressemble à l'aniline à l'égard de certaines propriétés. Ainsi une dissolution acide de toluidine communique une couleur jaune intense au bois de sapin et à la moelle de sureau ; mais au lieu de devenir bleue par l'hypochlorite calcique comme l'aniline, elle devient rougeâtre. L'acide nitrique rend l'aniline bleu foncé, et la toluidine rouge foncé. Avec l'acide chromique elle produit un précipité rouge brun qui semble être le chromate de toluidine ; elle ne prend pas feu quand on la mélange avec l'acide chromique solide. Avec les sels cuivriques elle produit des précipités cristallins verts ; elle précipite les sels ferriques à l'aide

de la chaleur; elle se combine avec le nitrate argentique, et forme un précipité cristallin blanc; avec le chlorure platinique et le chlorure palladeux elle produit des précipités cristallins oranges, qui correspondent probablement tous aux sels doubles que forme l'ammoniaque.

La toluidine est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	78,53	14	78,38
Hydrogène. . .	8,61	18	8,39
Nitrogène . . .	12,86	2	13,23

$= NH^3 + C^{14} H^{12}$. Le nitrite toluidique lui donne naissance en vertu de la réaction suivante : les 3 atomes d'oxygène de l'acide nitreux, du nitrite toluidique, $C^{14} H^{14} O + \dddot{N}$, sont remplacés par 3 équivalents d'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, qui forment de l'ammoniaque, et l'oxygène de l'oxyde se combine avec 2 atomes d'hydrogène de l'oxyde pour former de l'eau, de sorte qu'il reste $C^{14} H^{12}$, qui sert de copule à l'ammoniaque nouvellement formée. Dans cet échange d'éléments entre l'acide nitreux et l'hydrogène sulfuré, 6 atomes de ce dernier se décomposent; 3 atomes cèdent leur hydrogène à l'oxygène pour former de l'eau, et l'hydrogène des 3 autres atomes se porte sur le nitrogène, de sorte que, pour chaque atome de toluidine qui se forme, il se précipite 6 atomes de soufre.

Sels de toluidine. — Les sels de cette base ont aussi une tendance très prononcée à cristalliser, comme ceux de l'aniline. Ils sont incolores, et rougissent le papier de tournesol. A l'état humide, ils deviennent rapidement roses à l'air. La dissolution alcoolique de la base se prend presque toujours en masse cristalline, quand on la mélange avec un acide. La potasse précipite la toluidine de ses dissolutions salines sous forme de coagulum cristallin.

Le *chlorhydrate*, $Am \, Gl + C^{14} H^{12}$, cristallise, dans une dissolution concentrée, en écailles incolores, qui jaunissent rapidement à l'air. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther; il est sublimable et anhydre.

Le *sel double avec le chlorure platinique* se précipite en paillettes cristallines oranges, qui forment une bouillie quand on mélange les dissolutions des deux sels. Il est composé de $Pt \, Gl^2 + Am \, Gl \, C^{14} H^{12}$. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, de sorte qu'il faut le laver avec un mélange d'alcool et d'éther.

Le *sulfate* est un sel cristallin, d'un blanc éblouissant, qui se forme quand on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution éthérée de toluidine. Il est peu soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'éther.

Le *bi-oxalate*, $\dot{A}m\,\overset{\cdots}{C}^{2} + C^{11} H^{12} + 2\,\dot{H}$, s'obtient en précipitant une dissolution alcoolique de toluidine par de l'acide oxalique en excès; il forme des aiguilles déliées peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, et assez solubles dans ces véhicules bouillants. Il est presque insoluble dans l'éther. Il a une saveur saline, acide et brûlante.

MÉTAMORPHOSES DE LA TOLUIDINE. — Les vapeurs de toluidine qu'on fait passer sur de l'hydrate potassique en fusion, donnent lieu à du cyanure potassique avec production de lumière.

L'acide nitrique la décompose en produisant un dégagement violent d'oxyde nitrique. L'eau précipite ensuite de la dissolution des flocons jaunes, qui se comportent d'une manière analogue à l'acide nitropicrique, mais qui n'ont pas été analysés.

La toluidine s'échauffe sous l'influence du brome, et dégage de l'acide bromhydrique. Quand on chauffe le résidu, il produit un sublimé d'aiguilles blanches, qui contiennent du brome. Elles n'ont pas de propriétés basiques, sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et l'éther.

NITRANILINE. — MM. *Hofmann* et *Muspratt* ont en outre décrit assez brièvement une autre base salifiable, qu'ils ont appelée *nitraniline*. On l'obtient en traitant la binitrobenzide (*Deville*, Rapport 1842, p. 208) par le sulfure ammonique. Les détails de la préparation ont été indiqués dans un Mémoire (1) postérieur.

Ils ont trouvé une méthode qui fournit la binitrobenzide en grande quantité et facilement. La méthode de M. Deville, qui consiste à faire bouillir la benzine dans l'acide nitrique, n'en fournit que très peu et même par une ébullition très prolongée. On l'obtient immédiatement en versant de la benzine, $C^{12} H^{12}$, par petites portions, ou du nitrite benzidique (nitrobenzide), $C^{12} H^{10} O + \overset{\cdots}{N}$, dans un mélange de parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Quand, après avoir porté le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes, on le laisse refroidir, il se prend en bouillie cristalline épaisse, qu'on fait égoutter, et qu'on lave pour enlever l'acide libre. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit ensuite la binitrobenzide en longs prismes aciculaires parfaitement purs.

Ils ont soumis ce corps à une nouvelle analyse, et ont calculé une autre formule qui s'accorde mieux avec leur analyse et avec celle de M. *Deville* que la formule que M. *Deville* avait calculée.

Voici le résultat de leur analyse :

(1) Ann. der Chem. und Pharm.. LVII, 215.

	Trouvé.	At.	Calculé.	Analyse de M. *Deville*.
Carbone. . . .	43,26	12	42,77	42,70
Hydrogène . . .	2,42	8	2,37	2,56
Nitrogène . . .	—	4	16,82	17,10
Oxygène. . . .	—	8	38,04	38,64

$= C^{12}H^{8}O^{2} + 2\dddot{N}$. Ils l'ont appelé en conséquence *dinitrobenzol*, et en expriment la composition d'une manière conforme aux idées métaleptiques.

Pour préparer la nitraniline, on dissout le dinitrobenzol dans l'alcool anhydre, on sature la dissolution par du gaz ammoniac, qui lui communique une couleur rouge-foncé, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui produit un dépôt de soufre cristallisé. On continue à faire passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle ne dépose presque plus de soufre, époque à laquelle elle ne contient plus que très peu de dinitro benzol non décomposé.

Quand on mélange ensuite la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, elle dépose, particulièrement pendant l'évaporation, du soufre mélangé avec du dinitrobenzol non décomposé. La potasse précipite de la liqueur filtrée une matière brune qui se rassemble au fond et ressemble à une résine. Après l'avoir lavée à l'eau froide pour enlever la potasse, on la fait bouillir avec de l'eau qui devient orange, et qui dépose la nitraniline pendant le refroidissement en aiguilles jaunes brillantes d'un pouce de longueur, et qu'on soumet à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. L'eau bouillante laisse un résidu résineux brun et insoluble.

La nitraniline cristallise, comme nous venons de le voir, en aiguilles jaunes. Quand elle est froide, elle n'a pas d'odeur, mais chaude, elle a une odeur aromatique particulière qui rappelle un peu l'aniline. La saveur en est douce, mais brûlante. Elle fond à 110°, se réduit en un liquide jaune foncé, et produit, en s'évaporant, une vapeur jaune qui se condense en superbes lames irisantes; elle sublime dans un flacon dont le fond plonge dans un bain-marie; elle entre en ébullition à 285°, distille sans altération, et se prend par le refroidissement en masse formée de lamelles grossières; elle se laisse allumer et brûle avec une flamme claire et fuligineuse; elle tombe au fond de l'eau; elle n'exerce pas de réaction alcaline sur les couleurs végétales les plus sensibles; elle est presque insoluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'eau bouillante. L'alcool la dissout aussi et la dépose en cristaux capillaires; elle se dissout dans l'éther et s'en dépose en cristaux confus.

La nitraniline se dissout dans les acides et en est précipitée par les alcalis en flocons jaunes formés de cristaux microscopiques; elle colore la peau et le bois de sapin en jaune, mais elle ne devient pas bleue par l'hypochlorite calcique, comme l'aniline. Elle a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	52,25	12	52,05
Hydrogène . . .	4,54	12	4,33
Nitrogène . . .	20,52	4	20,47
Oxygène. . . .	22,69	4	23,14

$= NH^3 + C^{12}H^6O + \dot{\dot{N}}$. Elle est par conséquent composée d'ammoniaque copulée avec le nitrite de l'oxyde du même radical, dont le chlorure et le bromure forment les copules de la chloraniline et de la bromaniline, et nous apprendrons plus bas à connaître une autre base dans laquelle la copule de l'ammoniaque est le radical même de ces trois copules.

MM. *Hofmann* et *Muspratt*, conformément aux idées de métalepsie, la considèrent comme étant composée de :

$$C^{12} \overset{H^6}{\underset{\dot{\dot{N}}}{\ldots\ldots}} N^2.$$

et s'étonnent avec raison de ce qu'une combinaison de cette forme peut être douée de propriétés basiques.

Les sels qu'elle forme avec les acides ont tous une réaction acide, et contiennent en outre l'hydrogène, ou l'hydrogène et l'oxygène que contiennent les sels des autres bases végétales. Il n'a pas été question de leur saveur.

Le *chlorhydrate nitranilique*, $Am\text{Gl} + C^{12}H^6O\dot{\dot{N}}$, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide, opération pendant laquelle la couleur disparaît. Ce sel cristallise par l'évaporation en écailles nacrées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel double avec le chlorure platinique* est très soluble dans l'eau; mais quand on mélange les dissolutions alcooliques des deux sels, il se précipite à l'état cristallin. Il est cependant assez soluble dans l'alcool pour qu'on soit obligé de laver le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther. Il a fourni par la combustion 28,62 p. 100 de platine; le calcul en suppose 28,66 p. 100.

Le *bi-oxalate nitranilique*, $\dot{A}m\,\ddot{\text{G}}\,C^{12}H^6O\dot{\dot{N}} + \dot{H}\,\ddot{\text{G}} + 2\dot{H}$, est un précipité cristallin jaunâtre, qui se forme quand on mélange des dissolutions alcooliques de nitraniline et d'acide oxalique. Il faut le laver avec de l'éther.

Les autres sels n'ont pas été examinés.

Lorsqu'on mélange la nitraniline avec du brome, elle s'échauffe, dégage de l'acide brombydrique, et se convertit en masse résineuse qui se

dissout dans l'alcool bouillant et s'en dépose, pendant le refroidissement, en cristaux jaunâtres. Ce corps ne se combine pas avec les acides et n'a pas été analysé.

FURFURINE. — M. *Fownes* (1) a préparé une base végétale qui est presque encore plus remarquable que les précédentes, et qu'il a appelée *furfurine* (de furfur, son).

On lui avait donné à examiner une huile volatile qui avait été obtenue, à ce qu'on lui a dit, au moyen de son et d'acide sulfurique. Elle était brune et visqueuse ; mais, après une nouvelle distillation avec de l'eau, elle est devenue fluide et à peine jaunâtre. Les expériences qui ont été faites sur cette huile rappellent l'huile de fourmi (ameisenœl) artificielle de M. *Doebereiner*, qu'on obtient comme produit accessoire dans la préparation de l'acide formique, par la distillation du sucre avec de l'acide sulfurique, un peu d'eau, et de l'hyperoxyde manganique.

Pour préparer cette huile, M. *Fownes* a mélangé dans un alambic deux livres de farine d'avoine avec deux livres d'eau et une livre d'acide sulfurique ; il a chauffé le mélange en agitant continuellement jusqu'à ce que la masse fût devenue liquide en vertu de la dissolution de l'amidon ; il a ensuite placé le chapiteau et a distillé jusqu'à ce qu'il se dégageât de l'acide sulfureux ; puis il a ajouté une livre d'eau et a distillé de nouveau jusqu'à ce que le produit de la distillation eût une forte odeur d'acide sulfureux. Le produit de la distillation ayant été ensuite saturé par de l'hydrate calcique pour neutraliser l'acide sulfureux et l'acide formique, il l'a soumis à une nouvelle distillation et a obtenu avec les vapeurs d'eau une petite quantité d'une huile jaune et pesante qui possédait les mêmes propriétés que celle qu'on lui avait envoyée. C'est cette huile volatile qui sert à la préparation de la nouvelle base. Nous la désignerons par *huile de son*.

L'huile de son est incolore ou jaunâtre ; elle a une odeur qui rappelle à la fois l'essence d'amandes amères et l'essence de cannelle, mais qui n'est pas agréable. La pesanteur spécifique en est 1,168 à 15°,6 ; elle bout à 161°,66 ; elle a une grande tendance à se suroxyder à l'air, et devient au bout de quelques heures jaune, puis brune, et enfin presque noire et visqueuse ; elle se combine avec l'eau, et, sous cette forme, elle se conserve mieux à l'air et ne devient que jaune. Elle se dissout assez bien dans l'eau froide, et l'alcool en dissout une forte proportion. L'acide sulfurique produit en la dissolvant une liqueur d'un beau rouge pourpre, d'où l'eau la précipite sans altération ; sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfurique noircit et dégage de l'acide sulfureux. Avec l'acide nitrique, elle produit une réaction très vive et se convertit en acide oxalique. L'hydrate potas-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 52.

sique la dissout lentement et la convertit en une résine brune qui en est précipitée par les acides. Le potassium n'attaque presque pas l'huile anhydre à froid, mais il produit une détonation quand on chauffe le mélange. Quand on l'agite avec cinq à six fois son volume d'ammoniaque, elle se combine peu à peu avec cette dernière, et produit une masse solide, volumineuse, d'un blanc jaunâtre, complétement insoluble dans l'eau froide, fusible, et qui se laisse allumer.

D'après l'analyse, l'huile est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	62,14	15	62,50
Hydrogène . . .	4,21	12	4,17
Oxygène . . .	33,62	6	33,33

$= C^{15}H^{12}O^{6}$.

La combinaison solide avec l'ammoniaque a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	66,66	15	67,43
Hydrogène . . .	4,52	12	4,47
Nitrogène . . .	10,54	2	10,48
Oxygène. . . .	18,28	3	17,92

$= C^{15}H^{12}N^{2}O^{3}$. L'huile, en se combinant avec l'ammoniaque, cède 3 at. d'eau nouvellement formés, et donne naissance à une combinaison qui renferme 1 équivalent d'ammoniaque et 1 at. d'huile, moins les éléments de 3 atomes d'eau. M. *Fownes* croit que le nitrogène y est contenu sous forme d'amidogène.

Cette combinaison se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et peut être obtenue, au moyen d'une dissolution saturée et bouillante, en faisceaux d'aiguilles courtes. On l'obtient en cristaux mieux déterminés et moins colorés en dissolvant l'huile jusqu'à saturation dans un mélange d'eau et d'ammoniaque, et en abandonnant la dissolution à elle-même dans un flacon fermé, où elle cristallise au fur et à mesure qu'elle se forme. Cette combinaison n'est pas douée d'une grande stabilité. Quand on la fait bouillir dans l'eau ou dans l'alcool, l'ammoniaque s'en sépare et l'huile se reforme. Cette transformation s'opère à la longue même dans l'air humide. Les acides la décomposent instantanément en mettant l'huile en liberté et en formant un sel ammonique. La potasse caustique, au contraire, produit une réaction bien différente. Quand on la fait bouillir avec de la potasse caustique diluée et en excès, elle s'y dissout sans dégager trace d'ammoniaque, et la dissolution dépose pendant le refroidissement des aiguilles déliées, blanches et soyeuses, qui possèdent exactement la même composition centésimale que le corps qu'on a dissous, mais dont les proprié-

tés sont très différentes ; c'est ce corps ainsi modifié qui constitue la nouvelle base, la furfurine.

Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, M. *Fownes* recommande d'introduire dans un ballon la combinaison d'huile et d'ammoniaque séchée préalablement dans le vide, de l'arroser avec une dissolution de potasse diluée et bouillante, et de faire bouillir pendant 10 ou 15 minutes ; pendant cette opération, une partie de la masse fond et se réduit en une huile jaunâtre ; l'autre partie se dissout, mais le tout se convertit en furfurine. Lorsqu'après le refroidissement tout ce qui était dissous s'est déposé, on lave la furfurine pour enlever la potasse, puis on la dissout dans une dissolution bouillante d'acide oxalique, contenant de l'acide oxalique en excès. La dissolution ayant été filtrée bouillante dépose des cristaux colorés de bi-oxalate furfurique, qu'on reprend par de l'eau bouillante à laquelle on ajoute du charbon animal, lavé préalablement avec de l'acide chlorhydrique qui enlève la matière colorante, et l'on filtre la liqueur bouillante, qui dépose, par le refroidissement, des cristaux incolores de bi-oxalate furfurique. On redissout ensuite ces cristaux dans 90 ou 100 p. d'eau bouillante, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque caustique en excès; on filtre, si cela est nécessaire, et l'on obtient, par le refroidissement, la furfurine en cristaux incolores, qu'on rassemble et qu'on lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'une petite portion, prise pour essai, ne laisse plus de résidu après la combustion sur une lame de platine, ce qui prouve qu'elle ne renferme point de potasse.

La furfurine n'a pas d'odeur et peu de saveur. Elle fond au-dessous de 100°, et forme un liquide oléagineux incolore, qui reste mou après le refroidissement, comme une résine ; mais, à la longue, il durcit et devient cristallin. Quand on la chauffe fortement à l'air, elle prend feu, brûle avec une flamme fuligineuse, rougeâtre, et laisse un faible résidu de charbon. Elle ne s'altère pas à l'air. Sur les couleurs végétales, elle produit une forte réaction alcaline. Elle exige 135 p. d'eau bouillante pour se dissoudre, et cristallise, pendant le refroidissement, en longues aiguilles qui ressemblent assez à la caféine. L'eau-mère n'en contient presque point ou point du tout. Elle est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, et s'en dépose, par l'évaporation spontanée, en beaux cristaux soyeux. Elle forme avec les acides des sels, d'où les alcalis et même l'ammoniaque la précipitent ; mais quand on la fait bouillir avec du sel ammoniac, elle chasse l'ammoniaque, qui s'échappe avec les vapeurs d'eau, et elle la remplace. La furfurine ne précipite pas les sels ferreux, cuivriques et argentiques, et elle n'est pas précipitée de sa dissolution par l'infusion de noix de galles.

Sels furfuriques. La furfurine se combine avec les acides dans la proportion de 1 atome d'acide sur une quantité de furfurine contenant deux équivalents de nitrogène. La formule empirique de la furfurine est, d'a-

près cela, $C^{30}H^{24}N^{4}O^{6}$, d'où il résulte que la formule rationnelle est $\dot{N}H^3 + C^{30}H^{18}N^{2}O^{6}$. On ne peut naturellement tirer aucune conclusion sur la composition rationnelle de la copule ; mais il est probable que dans cette base, comme dans les autres qui contiennent 2 équivalents de nitrogène, l'équivalent de la copule s'y trouve sous la forme d'amidogène, ou bien, comme nous l'avons vu pour la nitraniline, sous la forme d'un nitrite ou d'un nitrate.

Les sels furfuriques ont une saveur très amère, mais cependant moins forte que celle des sels quiniques. On peut les conserver au contact de l'air sans qu'ils s'altèrent.

Le *chlorhydrate furfurique*, $AmGl + C^{30}H^{18}N^{2}O^{6}$, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique dilué et faisant cristalliser par l'évaporation. Il cristallise en faisceaux d'aiguilles soyeuses qui contiennent 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau ; la présence d'acide chlorhydrique libre diminue sa solubilité.

On obtient un *sel double avec le chlorure platinique* en mélangeant le sel précédent avec du chlorure platinique ; il forme un précipité cristallin jaune-pâle, presque insoluble dans l'eau froide, et qui contient un atome de chaque sel. Quand on le chauffe, il fond, se tuméfie considérablement et dégage une odeur ammoniacale.

Le *sel double avec le chlorure mercurique* est un précipité blanc, qui se forme par le mélange des deux sels.

Le *nitrate furfurique*, $Am\dddot{N} + C^{30}H^{18}N^{2}O^{6}$, produit des cristaux durs, incolores, transparents, très brillants, qui contiennent de l'eau de cristallisation, qui s'échappe à l'air par l'efflorescence et laisse le sel anhydre. Il est très soluble dans l'eau pure, et l'est moins dans de l'eau qui contient de l'acide nitrique.

L'*oxalate neutre* est très soluble et cristallise en aiguilles groupées en faisceaux.

Le *bi-oxalate* est peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose en tables transparentes minces et inaltérables à l'air. Il a une réaction acide très prononcée, et renferme 1 atome du sel neutre et 1 atome $\dot{H}\dddot{G}$, sans eau de cristallisation.

L'*acétate* est si soluble qu'on a de la peine à l'obtenir à l'état cristallisé.

Les résultats de ces expériences ont une très grande importance, non seulement parce qu'ils nous ont fait connaître une nouvelle base, mais surtout parce qu'ils nous montrent que cette base résulte de la combinaison de l'ammoniaque avec la copule, combinaison qui s'effectue pour ainsi dire sous nos yeux. Cette base, jointe à celles de l'essence de moutarde, constitue les preuves synthétiques les plus frappantes que toutes les bases végétales de cette espèce sont formées d'ammoniaque copulée.

PICRAMINE (AMARINE, BENZOLINE). — Dans le Rapport précédent, p. 313, il a été question d'une nouvelle base artificielle, découverte par M. *Laurent*, et désignée par lui par le nom peu convenable d'amarine, que j'ai proposé de remplacer par picramine.

M. *Fownes* (1), qui, à ce qu'il paraît, ne connaissait pas les expériences de M. *Laurent*, vient de découvrir la même base, et l'a appelée *benzoline;* ce nom n'est pas plus heureux que celui d'amarine. Les expériences de M. *Fownes* se lient étroitement avec celles sur la furfurine ; de sorte que je rendrai compte des résultats auxquels il est arrivé, en faisant abstraction de ce qui a été mentionné dans le Rapport précédent à l'égard de ceux de M. *Laurent*.

L'on sait que l'ammoniaque se combine à la longue avec l'essence d'amandes amères, et produit un corps cristallisé, exactement comme cela arrive pour l'huile de son et l'ammoniaque, d'après ce que nous venons de voir. Cette combinaison cristallisée est connue depuis fort longtemps, et a été désignée par M. *Laurent* par hydrobenzamide (Rapport 1837, p. 272, éd. s.). Elle contient 3 atomes d'essence d'amandes amères combinés avec 2 équivalents d'ammoniaque, avec cette restriction toutefois que tout l'oxygène de l'essence s'est séparé sous forme d'eau avec une quantité d'hydrogène égale à celle que contient l'ammoniaque, de telle façon que

3 at. d'essence d'amandes amères .	$= 42C + 36H + 6O$
et 2 équivalents d'ammoniaque. . .	$= 12H + 2N$
	$= 42C + 48H + 6O + 2N$

donnent naissance à

1 at. d'hydrobenzamide	$= 42C + 36H + 2N$
et 6 at. d'eau	$= 12H + 6O$
	$= 42C + 48H + 6O + 2N$

Quelle que soit la composition rationnelle de l'hydrobenzamide, il paraît assez vraisemblable qu'elle est une combinaison d'amidogène avec un hydrogène carboné, peut-être $NH^2 + C^{21}H^{14}$; car, quand on la traite par un acide, elle se convertit immédiatement, d'après M. *Fownes*, en sel ammonique et essence d'amandes amères régénérée.

Les expériences de M. *Laurent*, mentionnées dans le Rapport précédent, sembleraient indiquer qu'une partie de cette essence peut passer à la longue, et sous l'influence d'ammoniaque en excès, à l'état de la combinaison solide, la picramine.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 363.

La potasse caustique exerce sur cet amidure la même action que sur l'amide de l'huile de son. Elle donne lieu à la base en question, la picramine, qui résulte de la combinaison de 2 atomes de l'amide pour ne former qu'un seul atome de base qui contient 2 équivalents d'ammoniaque, sans que le nombre relatif des atomes ait changé, mais probablement dans un arrangement très différent.

L'hydrobenzamide exige cependant une ébullition de quelques heures avec la potasse caustique pour être complétement transformée. L'on aperçoit pendant l'opération quelques flocons cristallins brunâtres, mais la majeure partie se réduit en un gâteau résineux qui est beaucoup plus dur et moins fusible que l'hydrobenzamide. Ce gâteau est la picramine, que l'on purifie en la dissolvant dans des acides, traitant le sel par du charbon animal pour le décolorer, le faisant cristalliser ensuite dans l'eau bouillante, et précipitant enfin la base par la potasse.

La picramine se dépose, d'une dissolution bouillante dans l'alcool, en prismes quadrangulaires, incolores, transparents et brillants. A l'état sec, elle devient fortement électrique par le frottement. Quand on étend un peu de poudre de picramine avec une spatule sur du papier, elle se répand sur tout le papier. Elle fond à 100°, et se prend par le refroidissement en masse vitreuse transparente. Quand on la chauffe, elle passe à la distillation sans laisser un résidu notable, mais le produit de la distillation n'est plus de la picramine. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, qui la déposent par l'évaporation à l'état cristallin. Ces dissolutions ont une réaction alcaline. L'ammoniaque précipite la picramine de ses dissolutions salines sous forme de coagulum blanc.

La picramine a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	84,38	42	84,56
Hydrogène . . .	6,12	36	6,04
Nitrogène . . .	9,12	4	9,40
	99,62		

$= \text{N}H^3 + C^{42}H^{30}N^2$. Il est assez probable que la copule est composée de $\text{N}H^2 + C^{42}H^{26}$.

Les *sels picramiques* sont peu connus jusqu'à présent, et sont doués d'une assez grande insolubilité. L'acétate est le seul qui soit assez soluble.

Le *chlorhydrate*, $\text{Am}\text{Cl} + C^{42}H^{30}N^2$, est très peu soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose en aiguilles incolores et brillantes, qui tombent en efflorescence dans le vide sur l'acide sulfurique en perdant un atome d'eau.

Avec le chlorure platinique, il produit un sel double jaune et insoluble.

Le *sulfate* est peu soluble ; il cristallise dans une dissolution chaude et un peu acide en grands prismes incolores qui ressemblent à l'acide oxalique.

Le *nitrate* est également peu soluble, et se dépose en petits cristaux qui ont peu d'éclat et qui s'altèrent à l'air.

L'*acétate* se réduit par la dessiccation en masse gommeuse gluante.

MÉTAMORPHOSES DE LA PICRAMINE. — La picramine produit, à la distillation sèche de l'ammoniaque, une huile très volatile, dont l'odeur rappelle la benzine, et une matière cristallisable qui forme la majeure partie du produit. Cette matière cristalline ayant été exprimée dans du papier joseph doit être redissoute dans de l'alcool bouillant, qui la dépose à l'état cristallin par le refroidissement. Elle est insipide ; elle fond facilement, et se prend par le refroidissement en masse rayonnée ; elle est sublimable, et se dépose en cristaux plumacés qui ressemblent à l'acide benzoïque ; elle est insoluble dans l'eau pure ou mélangée avec un acide ou un alcali, très peu soluble dans l'alcool froid, et se dissout un peu mieux dans l'alcool bouillant. M. *Fownes* l'a désignée par *pyrobenzoline*. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	85,21	21	85,1
Hydrogène . . .	5,38	16	5,4
Nitrogène. . . .	9,11	2	9,5
	99,70		

Il est très probable qu'elle est une combinaison d'amidogène $= NH^2 + C^{21}H^{12}$.

Quand on traite la picramine par de l'acide sulfurique et du bichromate potassique, et qu'on distille, elle produit de l'acide benzoïque. L'acide nitrique la convertit aussi en acide benzoïque.

BENZIDINE. — M. *Zinin* (1) a découvert une nouvelle base artificielle qu'il a appelée *benzidine*. Pour la préparer, on dissout le nitrure benzidique $= C^{12}H^{10}N^2$ dans de l'alcool saturé d'ammoniaque ; on obtient une liqueur orange, dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue jaune ; pendant ce temps, il se forme des cristaux jaunes, qu'on redissout en portant la liqueur à l'ébullition. La liqueur, qui, au premier moment, devient brune par la dissolution de ces cristaux, précipite beaucoup de soufre à l'état pulvérulent, perd peu à peu la couleur brune, et prend enfin une couleur jaune-rougeâtre pâle.

Ayant filtré la liqueur bouillante pour séparer le précipité de soufre,

(1) Journ. für pr. Chem., XXXV, 93.

elle dépose, pendant le refroidissement, des lames cristallines d'un blanc jaunâtre qui ont l'éclat de l'argent, qui deviennent plus foncées à l'air, et dans lesquelles on distingue, à l'aide du microscope, des matières colorées qui sont mélangées avec elles. On dissout ces cristaux dans l'alcool bouillant, et l'on verse dans la dissolution de l'acide sulfurique étendu, qui précipite du sulfate de benzidine sous la forme d'une poudre cristalline blanche, presque insoluble dans l'alcool et dans l'eau, et qu'on lave avec de l'alcool étendu d'eau. En dissolvant ensuite cette poudre dans de l'ammoniaque caustique diluée et bouillante, elle cristallise par le refroidissement en écailles blanches qui ont un éclat soyeux. Ces écailles sont la nouvelle base, la benzidine.

Cette base est inodore, et sa dissolution a une saveur poivrée très piquante; elle est inaltérable à l'air même à 100°, bien qu'à cette température elle perde son éclat. A 108°, elle fond, et se réduit en un liquide incolore qui se fige à 100°, et forme une masse cristalline légèrement brunâtre. A une température plus élevée, elle éprouve une décomposition partielle, devient plus foncée, dégage de la benzidine liquide qui est brune par la présence de produits empyreumatiques, et laisse dans la cornue un résidu de charbon. Elle est un peu soluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'eau bouillante pour que la dissolution se prenne en masse cristalline par le refroidissement. Elle est encore plus soluble dans l'alcool, et l'éther en dissout le plus. Avec les acides, elle forme des sels cristallisables, et en est précipitée par les alcalis caustiques et carbonatés.

La benzidine séchée à 100° est composée de, C = 75,0 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	78,20	12	78,12
Hydrogène . . .	6,69	12	6,51
Nitrogène . . .	14,79	2	15,37
	99,68		

$= NH^3 + C^{12}H^6$.

Je ferai observer ici que la benzidine est de l'ammoniaque copulée avec le radical du chlorure, du bromure et du nitrate, qui servent de copule à la chloraniline, la bromaniline et la nitraniline, ainsi qu'on peut le voir dans les formules suivantes :

Benzidine	$NH^3 + C^{12}H^6$
Chloraniline	$NH^3 + C^{12}H^6Cl$
Bromaniline	$NH^3 + C^{12}H^6Br$
Nitraniline.	$NH^3 + C^{12}H^6O + \dot{N}$.

Les *sels de benzidine* sont incolores; leur saveur n'a pas été indiquée;

quelques uns sont presque insolubles. Quand on fait passer un courant de chlore dans la dissolution de ces sels, ils prennent momentanément une couleur bleu-indigo, qui passe rapidement au brun-rouge, tandis qu'il se précipite une poudre rouge-cinabre, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Dans les sels haloïdes, la benzidine est combinée avec 1 équivalent d'hydrogène, et dans les oxysels avec un atome d'eau, comme cela a lieu pour les autres bases.

Le *chlorhydrate*, $AmGl + C^{12}H^{6}$, s'obtient en saturant l'acide par la base. Il cristallise en lames rhomboïdales minces, blanc d'argent, et qui se conservent bien à l'air. Il est très soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. En présence d'acide chlorhydrique libre, l'éther le décompose; il devient vert, et perd la forme cristalline. Il est inaltérable à 100°.

Le *sel double avec le chlorure platinique* s'obtient par le mélange des deux sels. Il est jaune, pulvérulent, cristallin, brillant, très peu soluble dans l'eau, et composé de $PtGl^{2} + AmGlC^{12}H^{6}$. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; quand on le chauffe dans ces véhicules, il se convertit en une poudre violette. Il se décompose aussi par l'ébullition dans l'eau.

Le *sel double avec le chlorure mercurique* est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, et cristallise en lames brillantes ou en aiguilles plates.

Le *sulfate*, $Am\dot{\ddot{S}} + C^{12}H^{6}$, est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, propriété qui facilite beaucoup la purification de cette base. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, qui le dépose en masse cristalline rayonnée au fur et à mesure qu'il absorbe l'humidité de l'air. Si l'on ajoute une très petite quantité d'eau, et qu'on chauffe le mélange, le sel se redissout, et se dépose de nouveau par le refroidissement.

Le *nitrate* cristallise en tables rectangulaires. Ce sel se décompose rapidement sous l'influence d'acide nitrique libre; de sorte qu'il est difficile de saturer l'acide nitrique par la base sans que la dissolution se détruise. L'acide nitrique détruit la base, et la convertit en un corps brun qui se précipite, et une dissolution qui, au contact de l'ammoniaque, devient rouge de sang et précipite le même corps brun.

Le *phosphate* est très peu soluble, comme le sulfate, et se précipite, suivant la concentration des liqueurs, en écailles ou en farine cristalline.

L'*oxalate* est un sel peu soluble, qui cristallise en aiguilles groupées en faisceaux. Il est aussi très peu soluble dans l'alcool.

Le *tartrate* est très soluble dans l'eau et cristallise en grandes tables.

L'*acétate* est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en aiguilles douées de l'éclat de l'argent.

Le *benzoate* cristallise en faisceaux d'aiguilles, et est beaucoup plus soluble que l'acide et la base chacun isolément.

Base phosphorée. — M. *Paul Thénard* (1) a fait passer des vapeurs de chlorure méthylique sur du phosphure calcique, et a obtenu plusieurs combinaisons phosphorées qu'il envisage comme étant formées de carbone, d'hydrogène et de phosphore, combinés ensemble comme dans les composés organiques. L'une de ses combinaisons est liquide, elle bout entre 40° et 41°, et est composée de $C^6H^{18}P^2$. Elle est, à ce qu'il paraît, une base salifiable, et donne naissance à des sels neutres, d'où elle est précipitée par les alcalis. M. *Thénard* admet que le phosphore y joue le même rôle que le nitrogène, et que cette base est composée de $PH^2 + C^6H^{12}$. Sous l'influence de l'air, elle se suroxyde et produit un acide qui se combine avec la base non encore décomposée pour former un sel. Les données préliminaires qui ont été publiées sont très courtes, et j'aurai probablement l'occasion plus tard d'entrer dans plus de détails. L'existence du cacodyle fait supposer qu'il doit exister aussi des combinaisons analogues avec le phosphore, de sorte que la découverte de cette base peut acquérir une très grande importance.

Matières végétales indifférentes. — Sucre. — Fermentation glucosique. — M. *Bouchardat* (2) a essayé d'envisager la transformation de l'amidon, de la gomme, du sucre de lait, etc., etc., en sucre de raisin, comme une fermentation particulière à laquelle il a donné le nom de *fermentation glucosique*. Nous pouvons certainement envisager toutes les transformations chimiques qui ne sont pas dues à un échange direct d'éléments comme des fermentations; mais la science ne retirera aucun avantage réel de cette extension du mot fermentation. Il a aussi cherché à la comparer avec la fermentation alcoolique en vue des matières qui peuvent empêcher la saccharification. Le nombre de ces matières est beaucoup plus limité que celui des matières qui arrêtent la fermentation alcoolique. Enfin, il a encore trouvé une autre différence, qui consiste en ce que la saccharification n'exige pas la formation d'un précipité globuleux, ainsi qu'il l'admet à tort pour la fermentation alcoolique (voy. le Rapport 1845, p. 427).

Combinaison de sucre et de sulfate cuivrique. — M. *Barreswil* (3) a observé que lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate cuivrique et de sucre de canne, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, il s'y forme un précipité blanc-bleuâtre qui est composé de 1 at. de sulfate cuivrique, 1 at. de sucre de canne (mais il n'a pas indiqué le nombre d'atomes élémentaires qu'il y suppose), et 4 at. d'eau. Quand on dissout cette combinaison dans l'eau,

(1) L'Institut, n° 602, p. 255.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 61.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 29.

elle ne tarde pas à se décomposer et donner lieu à de l'oxyde cuivreux. Mais si on la traite par une bouillie d'hydrate barytique, le sucre s'en sépare sans altération, et peut être obtenu à l'état cristallisé si l'on combine la baryte en excès avec de l'acide carbonique. Lorsqu'on maintient cette combinaison à 140°, elle finit par laisser un résidu de charbon et de sulfate cuivrique ; mais avant ce produit final, le sucre donne naissance à une espèce d'humine que M. *Barreswil* croit pouvoir employer avec succès pour décolorer des dissolutions qui contiennent des matières colorantes organiques.

TRANSFORMATION DU SUCRE EN CELLULOSE. — MM. *Maclagan* (1) et *Tilley* ont montré que la fermentation visqueuse qu'éprouve souvent le suc de betteraves, et qui très souvent détériore la bière de gingembre, boisson très répandue en Angleterre, rend la liqueur filante ou susceptible d'être tirée en fils, et convertit le sucre en une matière qui a la composition de la cellulose. Ils ont mélangé de la bière de gingembre gâtée avec six à sept fois son volume d'alcool, qui a coagulé la matière visqueuse, et ils ont épuisé le coagulum avec de l'esprit de vin. Après avoir été séché à 100°, il était demi-transparent, corné, et résistait à la pulvérisation.

Dans l'eau froide, il gonfle et forme une masse mucilagineuse sans se dissoudre. Une plus grande quantité d'eau le dissout avec le concours de l'ébullition, et produit une dissolution qui se laisse tirer en fils et qui filtre très difficilement. L'iode ne l'attaque pas, mais l'eau de Goulard la coagule.

L'analyse de cette matière a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	43,80	43,31	24	43,71
Hydrogène .	6,14	6,80	42	6,25
Oxygène . .	50,06	49,89	21	50,04

Si de 2 at. de sucre de canne, $24 C + 44 H + 22 O$, on retranche 1 at. d'eau, il reste $C^{24}H^{42}O^{21}$, qui représente la composition de cette espèce de cellulose végétale pour laquelle j'ai proposé le nom de xylon (comp. Rapport 1844, p. 259, et 1845, p. 343).

La combinaison que l'eau de Goulard précipite de la dissolution de ce mucilage dans l'eau est composée de $4\dot{P}b + C^{24}H^{42}O^{21}$.

SUCRE DE PALMIER. — M. *Stevens* (2) a fait connaître que dans l'Inde on prépare du sucre au moyen de la sève de plusieurs espèces de pal-

(1) Phil. Mag., XXVIII, 12.
(2) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 386.

miers, et que les classes pauvres emploient ce sucre à l'état brut. C'est du sucre de canne ordinaire; il coûte beaucoup moins que ce dernier et se laisse raffiner plus facilement. En 1844, on a fabriqué plus de 6000 tonneaux de sucre de palmier brut.

AMIDON DE POMMES DE TERRE ET DE FROMENT. — M. *Redwood* (1) a indiqué la différence suivante entre l'amidon de pommes de terre et l'amidon de froment. Quand on broie ce dernier avec de l'eau et qu'on filtre, on obtient une liqueur à laquelle la teinture d'iode communique une couleur jaune ou rougeâtre, mais pas bleue; tandis qu'avec l'amidon de pommes de terre, traité de la même manière, on obtient une coloration bleue. A l'aide de cette réaction, on peut donc facilement reconnaître si l'amidon de froment ou la farine de froment sont falsifiés avec de la fécule de pommes de terre.

TANNATE D'AMIDON. — M. *de Kalinowsky* (2) a trouvé que l'amidon qui a été précipité de sa dissolution par de l'acide tannique peut être entièrement débarrassé de ce dernier par des lavages avec de l'alcool bouillant; de sorte qu'après cette opération il n'est plus coloré par les sels ferriques. L'amidon qu'on obtient ainsi n'a éprouvé aucune altération; mais il perd l'eau qu'il contient par la dessiccation à l'air, tandis que l'amidon ordinaire ne la perd qu'à 100°.

ACIDE SULFAMIDONIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 318, j'ai mentionné des expériences de M. *Blondeau de Carolles* sur l'acide sulfamidonique. Ces expériences ont engagé d'autres chimistes à faire des recherches sur ce sujet.

M. *Fehling* (3), entre autres, a publié un très beau travail détaillé offrant un grand nombre de résultats analytiques fort exacts, qui confirment l'observation de M. *Blondeau*, que l'acide sulfamidonique contient 2 at. d'acide sulfurique, dont l'un seulement est susceptible de se combiner avec des bases, de sorte que la copule de cet atome d'acide sulfurique est une combinaison neutre de 1 at. d'acide sulfurique avec les éléments de l'amidon; mais cette copule ne possède pas la composition de l'amidon, ainsi que M. *Blondeau* le supposait, le rapport entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène est changé. Cependant les deux derniers s'y trouvent toujours dans les mêmes proportions que dans l'eau; mais les atomes de carbone, dans la combinaison avec l'acide sulfurique, ne correspondent que dans un très petit nombre de cas à un nombre entier d'atomes d'amidon, dans la supposition que l'atome d'amidon soit $C^{12}H^{20}O^{10}$.

L'on a employé dans ces expériences de l'amidon et de l'acide sulfu-

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 84.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 201.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 13.

rique concentré. On broyait ensemble l'acide sulfurique et l'amidon, qu'on ajoutait par petites portions, de manière à éviter l'échauffement de la masse. Cette dernière devenait d'abord jaune, puis rougeâtre, et, après six ou douze heures, rouge foncé. Les proportions qu'on employait étaient 2 p. d'amidon sur 3, 4 ou 5 p. d'acide sulfurique, qu'on faisait réagir pendant des temps inégaux avant d'ajouter de l'eau. La liqueur a été saturée, tantôt avec du carbonate barytique, tantôt, et le plus souvent, par du carbonate plombique. Quand la liqueur n'était pas claire après la filtration, on la mélangeait avec un peu d'alcool; elle se clarifiait alors au bout de vingt-quatre heures. La dissolution de la combinaison ne peut pas être évaporée à l'aide de la chaleur sans que l'acide sulfurique abandonne la copule, ce qui donne lieu à un précipité de sulfate barytique ou plombique. On est obligé de l'évaporer à 25° dans un courant d'air, de dessécher le résidu dans le vide, et d'achever ensuite de le sécher à 100° avant de le soumettre à l'analyse. L'acide sulfurique a été déterminé en brûlant le sel dans un mélange de salpêtre, de carbonate sodique et de chlorure sodique. Le carbone et l'hydrogène ont été déterminés par la combustion avec le chromate plombique, parce qu'on obtenait toujours une perte de carbone en employant de l'oxyde cuivrique et du chlorate potassique.

Les résultats des analyses, répétées plusieurs fois, de neuf combinaisons différentes, se trouvent réunis dans le tableau suivant :

	Nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, combinés avec $2\dot{\dot{\dot{S}}}$ et $\dot{B}a$.			Rapport de l'amidon et de l'acide sulfur. employés.	Durée de la réaction de l'acide.
	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.		
a.	12	22	11	2 : 5	12 heures.
b.	16	28	14	2 : 5	24
c.	20	32	16	2 : 3	3
d.	24	40	20	2 : 4	24
e.	28	48	24	2 : 3	48
f.	32	52	26	2 : 5	48
g.	36	60	30	2 : 3	72
h.	40	64	32	2 : 5	60
i.	44	76	38	2 : 3	1 1/2

Ces résultats prouvent que la quantité d'acide sulfurique employée relativement à celle de l'amidon et la durée de la réaction exercent une certaine influence; mais ils ne sont pas de nature à permettre de tirer une conclusion. M. *Fehling* a essayé de précipiter le sel barytique par l'alcool, et n'ayant jamais pu trouver du sucre dans la dissolution alcoolique, il en a conclu que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène s'y trouvent en combinaison chimique avec l'acide sulfurique. Ce raisonnement n'est pas par-

faitement exact ; car si l'acide n'a pas donné naissance à du sucre de raisin, mais à de la gomme d'amidon, cette dernière est précipitée par l'alcool. Il n'a pas cru pouvoir obtenir un résultat plus exact en séparant l'acide du sel plombique et en le reprenant ensuite par l'alcool, parce que l'acide et la copule se séparent très facilement quand l'acide est à l'état libre. Il admet en conséquence que toutes ces combinaisons ne sont pas des mélanges, et fait observer que le nombre d'atomes du carbone est toujours divisible par 4, ce qui n'aurait pas lieu si ces combinaisons contenaient des mélanges fortuits. En revanche, les atomes d'oxygène (ou les atomes d'eau) n'ont d'autre diviseur commun que 1. Il est clair que, dans le nombre de ces combinaisons, il doit s'en trouver quelques unes dans lesquelles l'acide sulfurique est copulé avec 1, 2 et 3 atomes d'amidon; ce qui a lieu effectivement dans les combinaisons *a*, *d* et *g*. Dans *a*, l'acide est combiné avec 1 atome d'amidon et 1 atome d'eau, qui n'a pas été chassé par la dessiccation à 100°. On peut considérer cette eau comme de l'eau combinée, ce qui est le plus probable, ou comme de l'hydrogène et de l'oxygène combinés avec l'amidon. *d* contient 2 atomes d'amidon combinés avec l'acide sulfurique, et point d'eau ; par conséquent, dans ce cas-ci, elle a été chassée de la combinaison. Dans *b* et *c*, la même quantité de carbone ne correspond pas à la même quantité d'eau que dans *a*, ce qui prouve que ces combinaisons sont des mélanges de *a* avec *d*. Dans les combinaisons *e* et *f*, comprises entre *d* et *g*, qui renferment 3 atomes d'amidon sans eau, les différences que donnent les analyses pour l'oxygène et l'hydrogène à l'égard du carbone, dans la supposition qu'ils forment ensemble de l'amidon anhydre, ne dépassent pas les limites ordinaires des erreurs d'observations, de sorte que *e* et *f* peuvent être des mélanges de *d* et *g*. Quant à *h* et *i*, les résultats semblent indiquer qu'elles contiennent plutôt de la gomme d'amidon non combinée qu'une certaine proportion d'acide sulfamidonique qui renfermerait 4 atomes d'amidon, bien que l'existence de ce dernier acide ne soit point impossible. M. *Fehling* a ajouté en outre qu'un mélange d'amidon et d'acide sulfurique, qui avait été abandonné à lui-même pendant huit à dix jours avant de le traiter par l'eau et de le saturer par du carbonate barytique, a donné un sel qui, sur 1 atome de baryte, contenait 90 à 100 atomes de carbone ; ce résultat ne prouve pas grand' chose, parce que ce sel pouvait contenir une quantité notable de dextrine non combinée. Ces considérations jettent un peu de jour sur les rapports entre l'amidon et l'acide sulfurique, et expliquent l'absence de régularité dans les résultats des analyses.

M. *Fehling* a trouvé, du reste, que l'acide sulfamidonique, séparé de la base (le rapport de l'amidon à l'acide sulfurique n'a pas été indiqué) et évaporé dans le vide à 10°, est incolore, pas cristallin, hygroscopique,

très soluble dans l'eau, d'une saveur acide, agréable, et qu'il ne précipite pas les sels plombiques ni les sels barytiques. Quand on le sature avec de la potasse, de la soude, de la baryte, de la chaux et de l'oxyde plombique, il produit des sels qui, après l'évaporation dans le vide, ne présentent pas trace de cristallisation.

Quand l'acide a été chauffé à 20° ou 25°, il commence à précipiter les sels barytiques, et l'acide concentré noircit à 100°. La dissolution du sel barytique reste claire à 20°, mais à 100° elle se trouble au bout de cinq à six heures, en vertu du sulfate barytique qui se précipite. Une dissolution du sel barytique qu'on avait renfermée dans un tube scellé à la lampe et exposée pendant six semaines à 100° ne contenait plus de baryte, qui s'était entièrement précipitée à l'état de sulfate ; mais la liqueur claire contenait encore de l'acide sulfamidonique, qui, saturé par du carbonate barytique, a produit un sel barytique soluble dans la liqueur.

Il est évident que s'il existe des acides sulfuriques copulés dans lesquels 2 atomes d'acide sulfurique sont combinés avec 1, 2, 3 ou un plus grand nombre d'atomes d'amidon, ainsi que les expériences précédentes semblent le prouver, il peut arriver que l'acide sulfurique mis en liberté sous l'influence de la chaleur soit dû au passage de l'un des acides sulfamidoniques dans un autre, ce qui peut avoir lieu sans qu'il y ait de l'amidon mis en liberté.

M. *de Kalinowsky* (1) a aussi fait des expériences sur l'acide sulfamidonique, sous la direction de M. *Marchand*, et a obtenu des résultats variables, comme M. *Fehling ;* mais ses expériences sont moins nombreuses et n'ont pas été décrites avec autant de soin. Pour le sel calcique, il a établi la formule $\dot{Ca}\,\dddot{S} + C^{32}H^{64}O^{32}$, qui, d'après ce que nous avons vu plus haut, ne signifie absolument rien.

AMIDON AVEC HYPEROXYDE MANGANIQUE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE. — M. *Stædler* (2) a trouvé que lorsqu'on distille de l'amidon avec de l'hyperoxyde manganique et de l'acide chlorhydrique, il se forme une quantité notable de chloral. Le produit de la distillation est un corps oléagineux pesant et un liquide acide, dont l'odeur est irritante, qui contient de l'acide formique, et dont on peut séparer le chloral avec toutes les propriétés qui le distinguent. L'on n'a point encore publié de données plus circonstanciées.

MANNE. — M. *Leuchtweiss* (3) a fait une recherche comparative sur différentes espèces de mannes, et a obtenu les résultats analytiques suivants :

(1) Journ. für pr. Chem., XXXV, 193.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 369.
(3) Ibid., LIII, 121.



	Manna canellata.	*M. in frustulis.*	*M. calabrina.*
Mannite.	42,6	37,6	32,0
Sucre	9,1	10,3	15,0
Gomme, résine, acide libre et matière nitrogénée . . .	40,0	40,8	42,1
Matière insoluble.	0,4	0,9	3,2
Eau	11,6	13,0	11,1
Cendres.	1,3	1,9	1,9
	105,0	104,5	105,3

La gomme est de la gomme ordinaire. La résine a une saveur nauséabonde et âcre; elle renferme une matière pulvérulente, soluble dans l'alcool bouillant, et qui se dépose par le refroidissement. La dissolution refroidie est claire et rouge. Elle donne un précipité avec une dissolution alcoolique d'acétate plombique; mais la combinaison plombique a donné des résultats variables à l'analyse. L'acide libre ne s'y trouve qu'en très faible quantité; il devient jaune par la saturation avec un carbonate alcalin, mais les acides l'en séparent à l'état incolore. Avec l'acétate plombique, il donne un précipité jaune-citron. La cendre contenait de la potasse qui était combinée avec un acide végétal, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde ferrique, de l'acide phosphorique, et des traces d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.

Mucilage végétal. — Dans le Rapport précédent, p. 329, il a été question des expériences de M. *Schmidt* sur le mucilage de différentes plantes mucilagineuses, qui ont montré que tout le mucilage soluble dans l'eau a la même composition que l'amidon, savoir : $C^{12}H^{20}O^{10}$. M. *Mulder* (1), qui avait déjà analysé ces mucilages avant M. *Schmidt*, a fait quelques observations sur le travail de ce dernier. Il approuve hautement la méthode de M. *Schmidt* pour obtenir la gomme à l'état de pureté. Elle consiste à extraire la gomme de la plante par de l'eau froide, à la précipiter de cette dissolution par de l'alcool, aiguisé avec de l'acide chlorhydrique pour retenir les sels qui pourraient être précipités avec la gomme par l'alcool; à laver le précipité avec de l'alcool dilué, à le dissoudre dans l'eau, le précipiter de nouveau par de l'alcool étendu; à répéter cette opération une couple de fois, et finalement à le précipiter par de l'alcool pur. De cette manière, on obtient la gomme, après les lavages à l'alcool, sous la forme d'une poudre qui se laisse sécher complétement avec la plus grande facilité. La critique de M. *Mulder* porte surtout sur la manière dont M. *Schmidt* a calculé l'hydrogène des résultats analytiques. M. *Mulder* a prouvé que lorsqu'on expose cette poudre à une température de 120°

(1) Scheik. Onderzoek., III, 17.

dans un courant d'air lent, elle perd toute l'eau combinée, pourvu qu'on l'y maintienne tant qu'elle perd de son poids ; que si l'on élève la température à 130° ou 140°, elle perd bien encore de petites quantités d'eau, mais en même temps elle change de couleur d'une manière qui ne laisse aucun doute sur un commencement d'altération, et à 150° ou 170° elle devient jaune foncé, et rougit ensuite le papier de tournesol. En conséquence, il a préparé et purifié de la gomme d'après la méthode de M. *Schmidt*, l'a séchée à 120°, et l'a analysée. Cette gomme avait été extraite de gomme adragante, de coing et de graine de lin. Il a obtenu des résultats qui s'accordent avec ceux de M. *Schmidt*, mais non pas avec sa formule $C^{12}H^{20}O^{10}$. Voici la formule que M. *Mulder* a calculée :

	At.	Calculé.
Carbone	24	45,578
Hydrogène.	38	6,018
Oxygène	19	48,224

Les différences des résultats du carbone dans ces différentes analyses sont si petites qu'on ne peut pas se laisser guider par le carbone. L'hydrogène, au contraire, donne des résultats décisifs ; la quantité d'hydrogène obtenue par M. *Mulder* varie entre 5,86 et 6,18, et celle obtenue par M. *Schmidt* varie entre 6,15 et 6,26. Dans la supposition que la formule de la combinaison soit $C^{24}H^{40}O^{20}$, on aurait dû obtenir 6,48 p. 100 d'hydrogène, quantité qui est très supérieure à celle que les analyses ont fournie.

M. *Mulder* conclut de ses nouvelles analyses que le mucilage végétal renferme bien des équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène, mais que, contrairement à ses analyses antérieures, il ne possède ni la composition de la gomme, ni celle de l'amidon, et qu'il est composé de $C^{24}H^{38}O^{19}$.

PECTINE. — Dans le Rapport précédent, page 330, j'ai rendu compte des recherches de M. *Chodnew* sur la pectine et ses modifications. M. *Mulder* (1) a soumis ce travail à un nouvel examen ; il a montré que lui-même, ainsi que M. *Chodnew* et d'autres chimistes qui se sont occupés de recherches sur ce corps, ont toujours examiné un mélange de pectine et d'un autre corps dont il ne se doutait pas, savoir, de la protéine. Quand on traite la pectine par un alcali, ce dernier dissout de l'albumine végétale, et la convertit en protéine qui se précipite avec l'acide pectique. Quelque petite que soit cette quantité de protéine, elle produit des différences dans le résultat analytique, et, suivant la quantité qui s'y trouve dans des préparations différentes, elle conduit à des variations dans les

(1) Scheik. Onderzoek., III, 169.

résultats analytiques. La présence de la protéine est facile à découvrir. On traite l'acide pectique par une petite quantité d'acide nitrique, et l'on sature par de l'ammoniaque ou par du carbonate potassique ; la dissolution devient jaune par la formation de xanthoprotéate alcalin. M. *Mulder* a préparé de l'acide pectique d'après la méthode ordinaire ; il l'a épuisé ensuite par de l'acide acétique pour enlever la protéine, l'a lavé avec de l'eau, et séché à 125° dans un courant d'air. Après cette opération, il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	42,533	14	42,467
Hydrogène . . .	4,950	20	5,039
Oxygène. . . .	52,517	13	52,494

Au moyen de cet acide pectique dissous dans l'ammoniaque, et qu'il a précipité par du chlorure barytique, il a préparé du pectate barytique, qu'il a analysé par la combustion. L'acide pectique qui y était contenu a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	44,854	14	44,487
Hydrogène . . .	5,010	18	4,751
Oxygène. . . .	50,136	12	50,762

Poids atomique = 2364,0. Il résulte de cela que l'acide qu'il a analysé est $\dot{H} + C^{14}H^{18}O^{12}$. M. *Mulder* fait observer que le résultat de l'analyse de l'acide pectique, combiné avec des bases, coïncide exactement avec le résultat de son ancienne analyse.

M. *Mulder* a, du reste, attiré l'attention sur une foule de circonstances qui semblent indiquer que les analyses de M. *Chodnew* et les descriptions des nombreuses modifications de l'acide pectique ne sont pas parfaitement exactes.

Quant à l'acide pecteux, soluble dans l'eau, M. *Mulder* a fait observer que la pectine se dissout dans l'eau en présence de plusieurs matières qui se trouvent dans la plante, telles que du sucre et de la gomme, même lorsque l'eau contient de l'acide chlorhydrique, et que le précipité que l'alcool fait naître dans une semblable dissolution n'est pas un produit pur, mais un mélange de pectine avec de la gomme ou du mucilage végétal ; ce dont M. *Mulder* s'est assuré en préparant de l'acide pecteux, d'après les indications de M. *Chodnew*. Il est assez étonnant que, malgré tout cela, les résultats des analyses s'accordent si bien avec le calcul.

TISSU CELLULAIRE. — M. *Harting* (1) a publié une recherche chimico-

(1) Scheik. Onderzœk., III, 17.

physiologique sur les tissus des plantes qui sont formés de cellulose ; il a signalé une propriété de la cellulose (xylon) qui mérite d'être mentionnée ici. La cellulose devient bleu-violet par la teinture d'iode et l'acide sulfurique, mais pas par la teinture d'iode seule. Il faut la traiter successivement par l'un et par l'autre ou par tous les deux à la fois. L'acide sulfurique doit être étendu d'une partie d'eau sur 3 ou 4 p. d'acide concentré. L'acide concentré lui enlève la propriété de bleuir au contact de l'iode. Cette réaction semblerait indiquer que la cellulose renferme dans ses interstices de l'amidon, que l'iode ne peut atteindre que lorsque la cellulose a été gonflée sous l'influence de l'acide. Mais M. *Harting* a cité une foule d'expériences qui prouvent que cette explication du phénomène n'est pas exacte. Quand on arrose du coton avec de la teinture d'iode, et qu'on le fait sécher, il devient jaune, et si ensuite on verse dessus un mélange de 4 p. d'acide sulfurique et de 1 p. d'eau, il gonfle, et devient bleu-violet. Lorsqu'on commence par faire gonfler le coton dans l'acide sulfurique, qui le réduit en gelée, et qu'on le mélange ensuite avec de l'eau, la cellulose se sépare de l'acide, perd la consistence gélatineuse, et se convertit en une poudre blanche, dont on peut enlever tout l'acide sulfurique par des lavages à l'eau. L'on sait que l'amidon dans ces circonstances se combine avec l'acide, et forme une dissolution fluide que l'eau dissout et entraîne; de sorte que, si c'était l'amidon qui eût occasionné la couleur bleue du coton dans l'expérience précédente, la cellulose pulvérulente ne devrait plus posséder cette propriété. Or, lorsque la poudre a été parfaitement lavée, et qu'on la mélange avec de la teinture d'iode, elle redevient jaune par la dessiccation, et l'acide sulfurique la rend bleu-violet et gélatineuse. Il est du reste indifférent lequel des deux réactifs on fait agir le premier ; la teinture d'iode communique une couleur bleue à la cellulose, qui a été gonflée par l'acide. L'eau enlève ensuite et l'iode et l'acide sulfurique, et l'on obtient de nouveau la cellulose pulvérulente et incolore. Par conséquent, si la coloration bleu-violet est due à une combinaison de l'iode avec de l'amidon, il faut que cet amidon résulte d'une métamorphose de la cellulose ; or, c'est ce qui n'arrive pas non plus : car lorsqu'on lave la cellulose qui a été bleuie par l'acide sulfurique et l'iode, l'eau de lavage n'est pas bleue, mais jaune, en vertu de l'iode dissous, tandis que la combinaison bleue d'iode et d'amidon est soluble dans l'eau, et produit une dissolution bleue. L'acide phosphorique sirupeux produit la même réaction que l'acide sulfurique ; mais si l'on fait gonfler la cellulose dans l'acide chlorhydrique, elle ne devient pas bleue par la teinture d'iode.

Quand on emploie l'acide chlorhydrique, la cellulose devient quelquefois d'un bleu violet, au bout de quelques heures, sans addition d'iode ; mais cela n'a lieu que lorsqu'elle est pénétrée de matières analogues à la protéine. Lorsqu'on traite cette cellulose par un peu d'acide nitrique ; et

qu'on sature ensuite l'acide par de l'ammoniaque caustique, la dissolution devient jaune par la formation de xanthoprotéate ammonique.

ACIDE SULFURIQUE COPULÉ PRODUIT AVEC DU PAPIER, ET ANALOGUE A L'HUMINE. — M. *Marchand* (1) a fait agir de l'acide sulfurique concentré, pendant un mois, sur du papier à filtre, qui s'est converti en une bouillie noire difficile à laver. L'eau de lavage contenait de l'acide sulfurique libre, mélangé avec de l'acide sulfolignique. La matière noire était un acide formé d'acide sulfurique copulé avec une matière analogue à l'humine. Il a saturé cet acide par de la chaux, et a analysé le sel calcique qui était composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	46,47	33	46,42
Hydrogène . . .	6,57	56	6,66
Oxygène	15,04	8	15,34
Sulfate calcique . .	31,92	2	31,58

M. *Marchand* n'attribue, du reste, pas une grande importance à cette analyse ; il se contente de faire observer que cet acide n'est pas l'acide thiomélanique de M. *Erdmann*, et, par conséquent, qu'il existe plusieurs acides sulfuriques copulés, dans lesquels la copule est un corps analogue à l'humine.

GLUTEN DE FARINE DE FROMENT. — Les frères *Véron* (2) ont trouvé une manière d'utiliser le gluten de froment qui reste après la préparation de l'amidon. L'amidon ayant été séparé par l'eau (et non, d'après l'ancienne méthode, par la putréfaction de la gélatine végétale), on lave le gluten, on l'étend en plaques au moyen de rouleaux, et l'on coupe ces plaques en grains allongés en les faisant passer entre d'autres rouleaux, dont l'un est plus petit, cannelé, et a un mouvement de rotation plus rapide. L'on moud ensuite ces grains avec le double de leur poids de farine de froment, et l'on obtient ainsi une farine qui contient une fois et demie plus de gluten que la farine ordinaire. M. *Payen* a fait un grand éloge de cette farine sous le rapport de sa faculté nutritive ; cet éloge paraît effectivement bien mérité. Cette découverte est importante, en ce sens qu'elle utilise l'élément le plus nutritif de la farine de froment qui, sans cela, serait perdu.

HUILES GRASSES. — ESSAI DES HUILES GRASSES PAR LA PESANTEUR SPÉCIFIQUE. — M. *Lefébure* (3) prétend que la meilleure manière de reconnaître la pureté des huiles grasses qui se trouvent dans le commerce est d'en déterminer la pesanteur spécifique. Dans ce but, il a construit un

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 199.
(2) Journ. de Chim. méd., mars 1845, p. 255.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., vii, 123.

aréomètre à grands degrés entre les limites que présentent les densités des différentes huiles, savoir 0,9000 et 0,9400. Il l'a appelé oléomètre. On trouvera les détails de cet instrument dans le mémoire original.

M. *Lefébure* a déterminé la pesanteur spécifique des huiles sur une grande échelle. Il a pesé 100 litres d'huile à + 15°, et a enregistré le poids en grammes, qui représente en même temps la pesanteur spécifique. Dans le tableau que nous donnons plus bas, la pesanteur spécifique de l'eau à + 15° a été supposée égale à 10,000, de sorte que la pesanteur spécifique de l'huile, qui à l'ordinaire est représentée par 0,9, y est représentée par 9,0; ce changement, qui revient à reculer la virgule d'une dizaine à droite, a l'avantage que les pesanteurs spécifiques représentent le nombre de grammes que pèsent 100 litres d'huile à 15°.

Oléine (du suif)	9,003	Huile de faîne	9,207
Huile de colza d'hiver .	9,150	Huile de sésame . . .	9,235
Navette d'hiver	9,154	Huile de baleine filtrée .	9,240
Navette d'été	9,157	Huile d'œillette	9,253
Colza d'été	9,167	Huile de chanvre . . .	2,270
Huile d'*arachis hypogea*.	9,170	Huile de *myagrum sat.* .	9,282
Huile d'olive.	9,170	Huile de graines de coton.	9,306
Huile d'amandes douces .	9,180	Huile de lin.	9,350

Solubilité du zinc dans les huiles grasses. — Des symptômes d'empoisonnements occasionnés par de l'huile d'olives qui avait été conservée dans des vases de zinc ont suscité une recherche de M. *Audouard* (1), qui a montré que l'huile d'olive que l'on conserve dans des vases de zinc donne naissance à la longue à de l'oléate et à du margarate zincique, dont la quantité peut devenir assez considérable; ces sels ne se dissolvent pas dans l'huile, mais restent en suspension sous forme de flocons légers.

Margarine. — MM. *Iljenko* et *Laskowsky* (2) ont épuisé de vieux fromage (de Limburg) par de l'alcool bouillant de 0,825 D. La dissolution déposait pendant le refroidissement une graisse molle, grenue et jaunâtre, qu'on pouvait pétrir comme le beurre. Après plusieurs cristallisations successives dans l'éther bouillant, on l'a obtenue en cristaux incolores, qui fondaient à 53°, et produisaient un liquide qui se figeait à 41° en masse demi-transparente et à surface lisse. Par la saponification elle donnait de l'acide margarique. La présence de la glycérine a été découverte par la formation d'acroléine. Cette graisse a fourni à l'analyse :

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 287.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 78.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	76,182	71	76,251
Hydrogène . .	12,340	138	12,311
Oxygène . . .	11,478	8	11,438

Si l'on en retranche 2 atomes d'acide margarique = 68 C + 132 H + 6 O, il reste $C^3 H^6 O^2$, qui est combiné, sous forme de base, avec l'acide margarique. Si l'on suppose que $C^3 H^6 O^2$ représente 1 atome d'oxyde lipylique, C^3H^4O, et 1 atome d'eau, H^2O, il en résulterait que cette margarine serait une combinaison de 1 atome d'acide margarique hydraté avec 1 atome de margarate lipylique.

GRAISSE DE LA FÈVE DE PICHURIM. — M. *Sthamer* (1) a examiné la graisse solide de la fève de pichurim, et a trouvé qu'elle est parfaitement identique, sous le rapport des propriétés et de la composition, avec l'huile cristallisable des baies de laurier, le laurostéarate lipylique, $C^3 H^4 O + C^{24} H^{46} O^3$ (Rapport 1843, p. 228).

ACIDES VOLATILS DU BEURRE DE COCO. — M. *Fehling* (2) a analysé les acides volatils du beurre de coco, et a trouvé qu'ils sont de l'acide caprylique, $C^{16} H^{30} O^3$, et de l'acide caproïque, $C^{12} H^{22} O^3$, exactement semblables à ceux qui se trouvent dans le beurre (Rapport 1844, p. 391).

La densité de la vapeur de l'acide caprylique hydraté est 5,31 d'après l'expérience de M. *Fehling*, tandis qu'elle ne devrait être que 4,97 dans la supposition de la condensation des volumes simples en 4 volumes. La densité de la vapeur de l'acide caproïque a conduit à 5,546, tandis que d'après un calcul analogue elle ne devrait être que 4,005. En supposant que les volumes soient condensés en 3 volumes, la densité ne devient que 5,34. Il est par conséquent évident que ces acides présentent plusieurs degrés de condensation, et que M. *Fehling* a déterminé les densités à des points intermédiaires. La vapeur de l'acide caproïque paraît avoir éprouvé une condensation encore plus considérable qu'à 3 volumes, circonstance fort remarquable.

CIRE. — M. *Lévy* (3) a communiqué un extrait d'un travail étendu sur différentes espèces de cires. Relativement aux données contradictoires entre lui et MM. *Warrington* et *Francis* (Rapport 1844, p. 261), M. *Lévy* a fait observer que chacun a raison. Les chimistes anglais ont versé de l'hydrate potassique fondu dans de la cire fondue, et obtenaient après l'agitation une masse gélatineuse, d'où les acides précipi-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 390.
(2) Ibid., LIII, 400.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 438; et Journ. für pr. Chemie, XXXVI, 65.

taient de la cire inaltérée. M. *Lévy*, au contraire, a introduit un mélange sec et intime de céraïne et de chaux potassée dans un matras surmonté d'un tube pour le dégagement des gaz, l'a chauffé dans un bain métallique entre 220° et 230°, tant qu'il se dégageait de l'hydrogène, et a obtenu de l'acide stéarique en précipitant par un acide la dissolution du résidu dans l'eau.

M. *Lévy* a comparé la composition de la cire blanchie à l'air avec celle qui n'a pas été blanchie. Voici les différences qu'elles présentent (C = 75,0 et H = 6,25) :

	Blanchie.	Non blanchie.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	80,48	79,20	38	80,85
Hydrogène . . .	13,36	13,15	76	13,47
Oxygène. . . .	6,16	7,65	2	5,67

On sait que la céraïne et la myricine sont isomères, et, par conséquent, qu'elles sont aussi isomères avec la cire. La myricine a constamment la même composition que la cire blanchie ; mais la céraïne non blanchie est composée de 79,10 carbone, 13,20 hydrogène et 7,70 oxygène. La céraïne blanchie a la même composition que la cire blanchie.

CÉROLÉINE. — La cire contient, en outre, 4 à 5 p. 100 d'un autre corps, que M. *Lévy* a appelé *ceroléine*. Pour l'obtenir, on fait bouillir la cire avec de l'alcool : on filtre la dissolution bouillante, et la cire dépose par le refroidissement des aiguilles fines de céroléine. La céraïne reste en dissolution. La céroléine fond à 28°,5, se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et rougit le papier de tournesol. Elle a fourni à l'analyse :

Carbone	78,74
Hydrogène.	12,51
Oxygène	8,75

ACIDE CÉRAÏQUE ET ACIDE MYRICIQUE. — Quand on saponifie la céraïne avec de la potasse caustique, elle produit un savon, dont l'acide chlorhydrique sépare un acide gras, incolore, cristallisable, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, même à chaud, assez soluble dans l'alcool anhydre, et qui fond à 65°. D'après l'analyse, il est composé de :

Carbone	79,72	79,81
Hydrogène	13,74	13,72
Oxygène.	6,54	6,47

M. *Lévy* a désigné cet acide par *acide cérinique* ; mais, comme nous possédons déjà un acide de ce nom (Rapport 1844, p. 263), nous l'appellerons *acide céraïque*.

Par la saponification de la myricine on obtient un autre acide, qui ressemble beaucoup à l'acide céraïque par ses propriétés, mais qui fond à 60°,5, et qui est composé de :

Carbone	77,85	77,81
Hydrogène	13,17	13,17
Oxygène	8,98	9,12

M. *Lévy* l'a appelé *acide myricique.*

CIRE DE LA CHINE. — La Chine fournit une espèce de cire qui est cristalline, blanche et brillante. L'on croit qu'elle provient du rhus succedaneum. Elle fond à 82°,5, est peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, et se dissout facilement dans l'huile de naphte rectifiée. Soumise à la distillation sèche, elle donne un produit incolore, qui a une composition différente. La potasse caustique la saponifie et donne lieu à un savon soluble; mais M. *Lévy* n'a pas pu y découvrir de la glycérine au moyen d'oxyde plombique. Elle se rapproche beaucoup par sa composition de la cire d'abeilles.

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone	80,60	80,71	36	80,59
Hydrogène	13,13	13,49	72	13,43
Oxygène	6,27	5,80	2	5,97

Quand on chauffe cette cire avec de la chaux potassée, comme nous l'avons vu pour la cire d'abeilles, elle produit une combinaison de potasse avec un acide gras, qui n'est pas de l'acide stéarique et qui fond à 80°. M. *Lévy* l'a appelé *acide sinésique.* Il est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone	78,11	78,49	36	78,26
Hydrogène	12,99	13,21	72	13,04
Oxygène	8,90	8,30	3	8,69

Cette cire donne, avec l'acide nitrique, les mêmes produits que la cire d'abeilles.

CIRE DE PALMIER. — La cire de palmier, de ceroxylon andicola, est d'un blanc grisâtre et pulvérulente. Elle se trouve mélangée avec des matières étrangères, qu'on peut extraire en la traitant par l'alcool et l'éther bouillants. La cire elle-même est très peu soluble dans l'alcool bouillant, et la partie qui se dissout se précipite par le refroidissement. L'alcool retient une résine en dissolution.

La cire qui s'est déposée de la dissolution dans l'alcool bouillant, et qui ensuite a été lavée avec de l'alcool froid, est pulvérulente, gris-blanc, fond à 72°, et est composée de :

	Ancienne analyse de M. *Bussy*.	Analyse de M. *Lévy*.
Carbone	80,48	80,73
Hydrogène . . .	13,29	13,30
Oxygène	6,23	5,97

CIRE DE MYRICA. — La cire de myrica s'obtient dans la Louisiane en faisant bouillir les baies de myrica cerifera avec de l'alcool ; elles produisent 25 p. 100 de cire verte et friable, qui donne par la saponification de l'acide stéarique, de l'acide margarique, de l'acide oléique, et de la glycérine. Après avoir été purifiée par l'ébullition dans l'eau et dans l'alcool, elle est jaune-verdâtre, fond à 47°,5, et est composée de :

Carbone.	74,23
Hydrogène	12,07
Oxygène	13,70

CIRE DE CARNAUBA. — La cire de carnauba se forme sur la feuille d'une espèce de palmier qui croît dans la partie septentrionale du Brésil, dans le district de Céara. On fait sécher les feuilles, et alors la cire se sépare en grandes écailles, qu'on fond pour en faire des bougies. Cette cire se dissout dans l'alcool bouillant, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement ; elle est aussi soluble dans l'éther. Après avoir été exprimée et séchée, elle fond à 83°,5 et se fige en masse dure, qui se laisse réduire en poudre. D'après l'analyse, elle est composée de :

Carbone	80,36	80,29
Hydrogène	13,07	13,07
Oxygène.	6,57	6,64

CIRE D'OCUBA. — La cire d'ocuba provient d'un buisson qui croît dans la Guyane française, dans le district de Para, et qui est, à ce qu'il paraît, un myristica ocoba, officinalis ou sebifera. On la retire par l'ébullition du fruit, qui en fournit à peu près 18 p. 100. Elle est jaune pâle, fond à 36°,5, et se dissout dans l'alcool bouillant ; elle est composée de :

Carbone	73,90	74,09
Hydrogène	11,40	11,30
Oxygène.	14,70	14,61

CIRE DE BICUIBA. — Cette cire provient, à ce qu'il paraît, de myristica bicuhyba ; elle ressemble à la précédente, fond à 35°, se dissout dans l'alcool bouillant, et est composée de :

Carbone	. . . .	74,37	74,39
Hydrogène	. . . . .	11,10	11,13
Oxygène	. . . . . .	14,53	14,48

Cire de la canne a sucre. — La cire de la canne à sucre, la cérosie de M. *Avequin*, se forme à l'extérieur de la canne à sucre, dont on la recueille.

Elle est d'un blanc pur, cristallisable, fond à 82°, insoluble dans l'alcool froid, et se dissout dans l'alcool bouillant, qui la dépose à l'état gélatineux par le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'éther bouillant et insoluble dans l'éther froid. Elle est dure et se laisse pulvériser facilement. A l'analyse elle a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	81,74	24	81,82
Hydrogène. . .	13,64	48	13,63
Oxygène . . .	4,62	1	4,55

Cette cire avait été analysée auparavant par M. *Dumas*, qui avait été conduit à la formule $C^{24}H^{50}O$ (Rapport 1841, p. 151).

Cire d'andaquies. — Les Indiens recueillent aux environs de l'Orénoque et du fleuve des Amazones une espèce de cire provenant d'une espèce d'abeille particulière, et connue dans le pays sous le nom de *cera de los andaquies*. On l'achète pour en faire des cierges d'église.

Cette cire, après l'ébullition dans l'eau, a une pesanteur spécifique de 0,917, et fond à 77°. Elle a à peu près la même composition que la cire précédente.

Carbone	. . . .	81,65	81,67
Hydrogène	. . . . .	13,61	13,50
Oxygène	. . . . . .	4,74	4,83

Cette cire, comme la cire d'abeilles, est un mélange de trois graisses distinctes, qu'on peut séparer au moyen de l'alcool. Quand on la traite par l'alcool bouillant, ce dernier dépose pendant le refroidissement une matière gélatineuse; on la traite de la même manière par de nouvelles portions d'alcool tant que celui-ci forme un dépôt par le refroidissement. La partie insoluble, qui monte à 50 p. 100, possède toutes les mêmes propriétés, le même point de fusion, et la même composition que la cire de palmier. La partie qui se dépose à l'état gélatineux par le refroidissement, après avoir été lavée avec de l'alcool froid et séchée, a le même point de fusion, les mêmes propriétés et la même composition que la cire de la canne à sucre, et monte à 45 p. 100. Les dissolutions alcooliques laissent après la distillation 5 p. 100 d'une huile qui n'a pas été analysée.

ACIDE CÉROSIQUE. — Lorsqu'on traite la cire de la canne à sucre à 250° par de la chaux potassée, comme il a été dit plus haut, on obtient une combinaison de potasse avec un acide particulier, que M. *Lévy* a appelé *acide cérosique*. Dès que le dégagement d'hydrogène s'arrête, on laisse refroidir l'appareil. La masse reste blanche; on la fait bouillir dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau, qui sépare l'acide souillé par un peu de cire inaltérée. Pour le purifier, on le lave, on le combine avec de l'hydrate barytique, on enlève la cire libre par des lavages à l'alcool bouillant, et on le traite ensuite par de l'acide chlorhydrique dilué et bouillant pour enlever toute la baryte.

L'acide qu'on obtient ainsi est pulvérulent; il fond à 93°,5; il n'est presque pas ou point soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants, mais on peut l'obtenir à l'état cristallisé en le dissolvant jusqu'à saturation dans de l'huile de naphte rectifiée et évaporant la dissolution à 140°.

D'après l'analyse, cet acide est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	80,11	48	80,0
Hydrogène . . .	13,35	96	13,3
Oxygène. . . .	6,34	3	6,7

Les poids atomiques de cet acide et des acides gras précédents n'ont pas été déterminés par des expériences sur des combinaisons saturées.

ACIDES GRAS. — ACIDE STÉARIQUE ET ACIDE MARGARIQUE. — M. *Gottlieb* (1), à l'occasion d'une recherche sur la graisse d'oie, a fait, sous la direction de M. *Redtenbacher*, des expériences très importantes sur les acides des graisses communes. Il a fait de nouvelles analyses de l'acide stéarique et de l'acide margarique, qui confirment pleinement les formules adoptées pour ces acides : $2\dot{H} + C^{68}H^{128}O^5$ pour l'acide stéarique, et $\dot{H} + C^{34}H^{64}O^3$ pour l'acide margarique.

Lorsque ces deux acides se trouvent ensemble dans une graisse qu'on examine, leur combinaison a un point de fusion moins élevé que chacun de ces acides pris isolément. Quand le mélange contient à peu près des poids atomiques égaux des deux acides, la masse fondue se prend par le refroidissement en masse, à peine cristalline et analogue à la porcelaine; plus l'un ou l'autre des acides est dominant, plus la masse figée est cristalline. Voici les points de fusion qu'il a trouvés pour différents mélanges :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 93.

Acide stéarique.	Avec acide margarique.	Point de fusion.
30	10	65°,5
25	10	65
20	10	64
15	10	61
10	10	58
10	15	57
10	20	56,5
10	25	56
10	30	56

ACIDE OLÉIQUE. — L'acide oléique a conduit, comme l'on sait, à des formules fort différentes, bien que les analyses aient été faites le plus souvent par des chimistes très expérimentés ; c'est ce que prouvent entre autres les analyses de l'acide oléique des huiles mentionnées dans le Rapport 1841, p. 129, et celles de l'acide oléique du beurre citées dans le Rapport 1843, p. 378. M. *Bromeis* a bien observé la cause de ces variations dans ses recherches sur l'acide oléique du beurre ; mais il n'en a tiré aucune conclusion qui eût pu le conduire à la vérité. Cette cause est que l'acide oléique se suroxyde au contact de l'air et se convertit en un acide plus puissant, qui reste mélangé avec l'acide inaltéré, et dont les proportions variables donnent naissance aux différences qu'offrent les résultats analytiques et les déterminations de la capacité de saturation. Avant d'être arrivé à connaître cette circonstance, qui était cependant bien facile à découvrir, les variations constantes qu'on obtenait étaient si embarrassantes, et même si décourageantes, qu'on doit savoir gré à ce jeune chimiste de n'avoir pas perdu courage.

Une fois que l'on connaissait la cause des variations, il restait à trouver un moyen de séparer le sel de l'acide plus oxygéné d'avec le sel non altéré. Le sel barytique a fourni ce moyen. L'on a sursaturé l'acide brut par de l'ammoniaque caustique, et l'on a précipité de cette dissolution l'oléate barytique par le chlorure barytique. Le précipité ayant été lavé et séché a été traité ensuite par de l'alcool bouillant, qui dissout mieux le sel de l'acide suroxygéné, et précipite pendant le refroidissement l'oléate barytique pur. La partie qui ne se dissout pas, et qui fond facilement pendant l'ébullition, pourrait être chauffée trop fortement contre le verre, de sorte que dès qu'elle fond il faut l'en retirer, la réduire en poudre, la faire bouillir de nouveau avec de l'alcool, répéter cette opération jusqu'à ce qu'elle se soit entièrement dissoute, et purifier, par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, le sel qui se dépose par le refroidissement. M. *Gottlieb* a ensuite décomposé ce sel par une dissolution d'acide tartrique dans l'eau bouillie, et a introduit dans ce but le sel et l'acide dans un flacon bien bouché. L'acide oléique qui se sépare et qui vient surnager à la sur-

face est transparent et incolore. Il ne reste plus qu'à le laver avec de l'eau bouillie à une température de 10°, ou aussi rapprochée que possible de 0°, pour empêcher l'oxydation.

Quand on opère sur une quantité considérable d'acide oléique, qui est facile à obtenir dans les fabriques de stéarine, on enlève l'acide stéarique et l'acide margarique par les moyens ordinaires, et on l'expose ensuite à une température de — 6° ou — 7°. L'acide inaltéré cristallise, tandis que l'acide suroxydé reste dissous. On décante le liquide, l'on exprime la masse cristalline dans une presse refroidie, puis on la fait fondre de nouveau, on l'expose derechef au froid, on exprime les cristaux, et l'on continue de même plusieurs fois de suite. Après chaque fois que l'acide a été exprimé, il est plus blanc et plus brillant, et il devient finalement, à l'état solide, comme l'acide stéarique pressé. L'acide oléique n'est cependant point encore pur; il faut le dissoudre dans une très petite quantité d'alcool, faire figer la dissolution à — 6° ou — 7°, exprimer les aiguilles blanches et brillantes qui se déposent, répéter cette opération encore une ou deux fois, et enfin faire sécher l'acide dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique. Cette méthode ne peut être suivie qu'en hiver, lorsqu'il fait un froid suffisant. L'huile brune suroxydée perd de sa fluidité par le froid, mais ne se fige pas au-dessus de — 14°.

L'acide oléique qui a été purifié de cette manière cristallise, surtout par l'exposition au froid de la dissolution alcoolique saturée, en longues aiguilles blanches, qui se conservent à une température inférieure à + 14°; mais à cette température elles fondent et se réduisent en un liquide huileux incolore, insipide, inodore, et qui ne rougit pas le papier de tournesol. La dissolution alcoolique ne rougit pas non plus le papier de tournesol. A + 4°, il se fige de nouveau en se contractant fortement, de sorte que l'acide qui se fige sur les bords exprime la partie encore liquide du centre. A l'état solide, il est assez dur et ne s'oxyde pas à l'air; mais à l'état fondu il absorbe l'oxygène de l'air.

L'acide oléique qu'il a extrait des huiles végétales non siccatives, du beurre et de la graisse d'oie, avait les mêmes propriétés et la même composition.

L'analyse de l'acide libre a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	76,599	36	76,640
Hydrogène. . .	12,106	68	12,025
Oxygène. . . .	11,295	4	11,335

Le sel plombique est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,099	36	56,213
Hydrogène. . .	8,660	66	8,561
Oxygène. . . .	6,293	3	6,236
Oxyde plombique.	28,948	1	28,990

La formule de l'acide libre est par conséquent $\dot{H}+C^{36}H^{66}O^{3}$, et l'acide anhydre est composé de :

	At.	Calculé.
Carbone.	36	79,162
Hydrogène.	66	12,056
Oxygène.	3	8,782

Le poids atomique en est $3416,16 = C^{36}H^{66}O^{3}$.

Pour se procurer de l'oléate plombique et de l'oléate barytique (qui a été analysé et a conduit à des résultats qui s'accordent très bien avec les précédents) parfaitement exempts de l'acide suroxydé, M. *Gottlieb* a procédé de la manière suivante :

Il dissolvait l'acide oléique dans de l'alcool anhydre privé d'air par l'ébullition, sursaturait légèrement cette dissolution avec du carbonate sodique, en faisant bouillir la liqueur avec un excès de carbonate sodique pulvérisé, versait ensuite la dissolution dans un flacon contenant de l'eau bouillie refroidie, et bouchait le flacon hermétiquement. C'est cette dissolution qui servait ensuite pour préparer par la précipitation les sels plombique et barytique.

Il n'a pu obtenir le sel argentique, parce qu'à peine formé, l'acide s'oxydait aux dépens de l'oxyde argentique, et que la masse noircissait.

Acide oléique oxygéné. — Quand on expose l'acide oléique à l'air, de manière qu'il absorbe l'oxygène librement, l'absorption est assez rapide au commencement. M. *Bromeis* a trouvé que l'acide absorbe dans peu de temps 20 volumes de gaz oxygène. Il acquiert par là une odeur et une saveur rances, ses propriétés acides deviennent plus prononcées, il rougit le papier de tournesol, ne cristallise plus par le refroidissement à une température basse, et produit avec la baryte un sel beaucoup plus soluble dans l'alcool que celui de l'acide pur. La couleur jaune ou brune qu'il prend pendant l'oxydation est probablement due à un produit accessoire. D'après les expériences de M. *Bromeis*, il paraîtrait que l'acide oléique du beurre absorbe déjà l'oxygène lorsqu'il est encore combiné avec l'oxyde lipylique sous forme d'élaïne; peut-être existe-t-il une élaïne avec de l'acide oléique oxygéné, qui se forme directement, et dans ce cas l'on obtient par la saponification un mélange d'acide pur et d'acide oxygéné, lors même qu'on opère à l'abri de l'influence de l'oxygène. M. *Gottlieb* n'a pas fait des expériences directes dans le but d'obtenir de l'acide oléique au maximum d'oxygénation, de sorte qu'on n'en connaît point la limite; mais il a analysé un acide dont l'oxydation était fort avancée, qui a conduit assez exactement à la formule $\dot{H}+C^{36}H^{64}O^{4}$, et dont la combinaison avec l'oxyde éthylique était composée de $C^{4}H^{10}O+C^{36}H^{64}O^{4}$. La dissolution alcoolique de cet acide oxygéné, mélangée au préalable avec un peu d'ammoniaque caustique, a produit, avec le nitrate argentique en dissolution

dans l'alcool, un sel floconneux léger, facile à laver, qui ne s'est pas décomposé, et qu'on a pu sécher dans le vide. La composition de ce précipité s'accordait très bien, d'après l'analyse, avec la formule $\dot{A}gC^{36}H^{64}O^{4} + 2\dot{H}C^{36}H^{64}O^{4} + \dot{H}$, qui représente une combinaison de 1 atome d'oxyde avec 3 atomes d'acide et 3 atomes d'eau.

Ces résultats prouvent que l'acide absorbe 2 at. d'oxygène, dont l'un reste dans la combinaison, et dont l'autre enlève un équivalent d'hydrogène sous forme d'eau. Toutefois, M. *Gottlieb* a fait observer qu'en exposant l'acide libre à une température basse ou en le traitant par la baryte, il a pu en séparer de l'acide oléique non modifié ; d'où il résulte évidemment que l'acide oxygéné qui a été analysé était un mélange, et que les analyses ne peuvent donner aucune idée de la constitution de l'acide oxygéné proprement dit. Espérons que les lacunes de cette recherche seront comblées par de nouvelles expériences, dans lesquelles on cherchera à obtenir l'acide oxygéné à l'état de pureté pour pouvoir ensuite donner un nom à l'acide modifié.

Il a trouvé en outre que si l'on expose l'acide oléique à l'action de l'air, en le maintenant à 100°, non seulement il absorbe de l'oxygène, mais qu'il perd du carbone. L'acide, qu'il avait soumis à ce traitement pendant cinq heures, a conduit par l'analyse à la formule $C^{34}H^{66}O^{5}$. Or, comme cet acide est un acide hydraté, il doit être représenté par la formule $\dot{H} + C^{34}H^{64}O^{4}$. Mais il n'a pas non plus fait dans ce cas des expériences pour s'assurer si la modification était achevée, ni sur la capacité de saturation de l'acide, de sorte que ces deux choses restent à faire pour compléter ce travail sur ces intéressantes modifications.

Acide élaïdique. — M. *Gottlieb* a trouvé que l'acide nitreux convertit l'acide oléique pur, sans le colorer et sans dégagement de gaz, en acide élaïdique blanc et cristallisé, et que cet acide élaïdique possède exactement la même composition que l'acide oléique, de sorte qu'il en est une modification isomère. Il a fait observer que les résultats centésimaux de l'analyse de l'acide élaïdique par M. *Meyer* (Rapport 1841, p. 132), calculés d'après le poids atomique corrigé du carbone, s'accordent exactement avec ses analyses (de M. *Gottlieb* (1)) de l'acide oléique et de l'acide élaïdique. D'un autre côté, M. *Meyer* s'est trompé à l'égard de la formule et de la capacité de saturation de l'acide ; il a supposé que l'acide contenait 7 atomes d'oxygène, et saturait 2 atomes de base. M. *Gottlieb* a préparé et analysé l'élaïdate argentique, et ses analyses, dont il est su-

(1) Il est assez remarquable que même l'analyse de M. *Laurent* (Rapport 1838, p. 288, éd. s.), telle qu'elle a été calculée d'après l'ancien poids atomique du carbone, s'accorde exactement avec celles de M. *Gottlieb*. La formule qu'il lui a attribuée était $\dot{H} + C^{35}H^{66}O^{3}$.

perflu de reproduire ici les résultats numériques, s'accordent exactement avec la formule Ag + C^{36} H^{66} O^{3}. M. *Meyer* a analysé l'élaïdate éthylique qui s'accordait assez bien avec sa formule, dans la supposition qu'il contenait 1 atome d'eau; mais M. *Gottlieb* a montré que l'analyse de M. *Meyer* est si exacte, que, lorsqu'on la calcule en employant les poids atomiques corrigés, elle correspond exactement à la formule C^{4} H^{10} O + C^{36} H^{66} O^{3}.

L'acide oléique et l'acide élaïdique, bien qu'ils soient isomères, présentent des différences bien prononcées. L'acide oléique est sans action sur le tournesol, tandis que l'acide élaïdique le rougit fortement; l'acide oléique cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles; l'acide élaïdique en grandes lames; le premier fond à 14°, et le second seulement à 44°.

M. *Gottlieb* est entré dans quelques considérations sur le genre d'action qu'exerce l'acide nitreux sur l'acide oléique, en le faisant passer à l'état d'acide élaïdique; selon lui, cette action n'est point purement catalytique; mais elle est accompagnée en outre d'une action chimique, en vertu de laquelle il se forme une petite quantité d'ammoniaque, ainsi que MM. *Pelouze* et *Boudet* l'avaient signalé, et que le prouvent réellement ses expériences. Mais à cette occasion il a perdu de vue que l'acide sulfureux produit la même métamorphose, et qu'il ne peut pas être question ici d'une action chimique. Il est donc probable que les influences accessoires que peut exercer l'acide nitreux, en vertu de la facilité avec laquelle il se décompose, n'ont aucune part dans la cause de la métamorphose, qui au fond est purement catalytique. M. *Gottlieb* a cité une belle expérience, qui semble confirmer cette manière de voir. Il a fondu de l'acide élaïdique sur de l'acide nitrique dilué et exempt d'acide nitreux, qui ne l'attaquait pas; après cela, il a introduit dans l'acide nitrique un fil de cuivre, qui a produit immédiatement un dégagement de gaz oxyde nitrique, qui s'échappait par petites bulles à travers l'acide fondu, se convertissait en acide nitreux au contact de l'air, et sous cette forme était absorbé par l'acide élaïdique, qui, au bout d'un quart d'heure, en a été converti en un liquide visqueux, incolore et pesant, qui est tombé au fond de l'acide. Ce liquide, ayant été bien lavé avec de l'eau pour enlever tout l'acide nitrique, a été mélangé avec vingt fois autant d'acide oléique, qui en a été converti à la longue en entier en acide élaïdique. La quantité n'y fait rien; une très petite portion suffit pour obtenir le même résultat; seulement il faut un peu plus de temps. Le nitrite plombique, mélangé avec un peu d'acide sulfurique, peut convertir en acide élaïdique une quantité d'acide oléique égale à 200 fois le poids de l'acide nitreux; mais pour cela il faut un temps assez long.

Quand on traite l'acide oléique brut par de l'acide nitreux, on obtient, outre l'acide élaïdique, un corps rouge, que M. *Meyer* avait eu l'inten-

tion d'examiner, mais dont il n'a encore rien fait connaître. D'après M. *Gottlieb*, il ne se forme pas avec l'acide oléique pur, de sorte qu'il résulte de l'action de l'acide nitreux sur les matières colorantes brunes que contient l'acide brut.

L'on avait prétendu que l'acide margarique, qui se trouve en dissolution dans l'acide oléique qui se métamorphose en acide élaïdique, se métamorphosait avec lui ; mais M. *Gottlieb*, en se fondant sur ses expériences, a déclaré que c'est une erreur.

ACIDE ÉLAÏDIQUE OXYGÉNÉ. — L'acide élaïdique s'oxyde aux dépens de l'air, quand on le fond à l'air libre, et acquiert une odeur rance ; une partie se volatilise et se condense sur les parties plus froides de l'appareil ; mais celle qui s'oxyde ne se fige pas par le refroidissement. L'acide élaïdique, qu'on avait maintenu pendant quinze jours à 65°, était devenu jaune, visqueux, ne se figeait plus, et a fini par se dessécher complétement sur une plaque de verre, sur laquelle on l'avait étendu. L'acide nitreux ne lui rendait pas ses propriétés primitives. Il a été analysé, et sa composition a démontré qu'il contenait 1 atome d'acide élaïdique hydraté, plus 3 atomes d'oxygène, qu'il avait absorbé, sans que le rapport entre le carbone et l'hydrogène ait été modifié. Cette métamorphose mérite aussi d'être étudiée d'une manière plus approfondie.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE L'ACIDE OLÉIQUE. — L'on sait que l'acide oléique se convertit par la distillation en acide sébacique. M. *Gottlieb* a remarqué qu'il produit d'autant plus d'acide sébacique qu'il est plus pur, et d'autant moins que l'oxydation est plus avancée. Mais il produit en outre deux autres acides volatils, que M. *Gottlieb* a séparés de l'huile empyreumatique qui les accompagne au moyen de carbonate sodique ; il les a ensuite combinés avec la baryte, et a reconnu que l'un est de l'acide caprylique, et l'autre de l'acide caproïque. La quantité relative de ces acides était la même en distillant l'acide oléique oxygéné ou l'acide pur. L'acide élaïdique ne les produit pas par la distillation.

ACIDE OLÉIQUE AVEC ACIDE NITRIQUE. — L'on sait que M. *Laurent* a montré que l'acide oléique ne produit avec l'acide nitrique pas moins de 7 acides non volatils (Rapport 1838, p. 291, éd. s.) ; mais il n'a pas examiné le produit de la distillation. M. *Redtenbacher* (1) vient d'entreprendre une recherche à cet égard, et a trouvé que la liqueur acide qui passe à la distillation ne contient pas moins de 7 acides gras volatils, savoir :

Acide butyrique.	= $C^8 H^{14} O^3$
Acide valérique.	$C^{10} H^{18} O^3$
Acide caproïque.	$C^{12} H^{22} O^3$
Acide énanthique	$C^{14} H^{26} O^3$

(1) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrh, III, 8.

Acide caprylique	$C^{16}H^{30}O^3$
Acide pélargonique. . . .	$C^{18}H^{34}O^3$
Acide caprique	$C^{20}H^{38}O^3$

Sur ces 7, l'acide pélargonique est le seul acide nouveau ; son nom lui vient de ce qu'il a été trouvé dans le pelargonium roseum. Il a été découvert par M. *Pless*.

Je rendrai compte de ce travail, lorsqu'il aura été publié complétement.

Acide phosphoglycérique. — M. *Pelouze* (1) a refait de nouvelles expériences sur la composition de la glycérine, et a confirmé celle à laquelle il avait été conduit par ses expériences (Rapport 1837, p. 259, éd. s.), savoir : $\dot{H} + C^6 H^{14} O^5$. On se rappelle que M. *Pelouze* a découvert précédemment une combinaison de glycérine et d'acide sulfurique, dans laquelle la glycérine est la copule de l'acide sulfurique ; il a en dernier lieu découvert une nouvelle combinaison de glycérine copulée avec de l'acide phosphorique, qu'il a appelée *acide phosphoglycérique*.

Quand on mélange de la glycérine concentrée avec de l'acide phosphorique vitreux pilé, c'est-à-dire de l'acide phosphorique hydraté, ils se combinent avec production de chaleur, de telle façon que si l'on opère sur un mélange de 30 grammes, il s'échauffe jusqu'à 100°. L'on ajoute ensuite de l'eau ; on sature la liqueur par du carbonate barytique et vers la fin par de l'eau de baryte pour rendre la saturation plus complète. L'acide phosphorique libre se précipite, et la dissolution contient du phosphoglycérate barytique. Pour obtenir l'acide libre, on mélange la dissolution avec la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour précipiter toute la baryte ; mais on ne peut pas concentrer l'acide au-delà d'un certain point, ni même par l'évaporation dans l'exsiccateur, sans que ces éléments se séparent et reproduisent de la glycérine hydratée et de l'acide phosphorique libre. Les sels qu'il forme avec les bases sont presque tous solubles dans l'eau, mais peu solubles dans l'alcool, de sorte que l'alcool les précipite de la dissolution aqueuse. Après la calcination ils laissent pour résidu le phosphate neutre de la base.

Le sel calcique est très soluble dans l'eau froide ; mais il est si peu soluble dans l'eau bouillante, qu'il se précipite presque complétement quand on porte sa dissolution à l'ébullition, propriété qu'il partage avec le phosphovinate barytique. Le phosphoglycérate calcique supporte une température de 170° sans se décomposer. D'après l'analyse, il est composé de :

(1) Journ. für pr. Chem., xxxvi, 257.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	17,05	6	17,06
Hydrogène. . .	3,45	14	3,32
Oxygène. . . .	18,95	5	18,96
Phosphate calciq.	60,55	1	60,66

$= \dot{C}a^2 \ddot{\dot{P}} + C^6 H^{14} O^5$. Les analyses des sels barytique et plombique s'accordaient entièrement avec cette composition.

Nous verrons plus bas que le jaune d'œuf contient de l'acide phosphoglycérique combiné avec de la soude et avec de l'oxyde ammonique, et M. *Pelouze* ne croit pas invraisemblable qu'il contienne aussi de l'acide sulfo-glycérique.

ACIDE MÉTACÉTONIQUE. — M. *Redtenbacher* (1) a trouvé que la glycérine qu'on mélange avec du ferment, et qu'on expose à une chaleur convenable, s'acidifie peu à peu, et se convertit en acide métacétonique (Rapport 1845, p. 321).

Une dissolution de glycérine étendue de beaucoup d'eau, et mélangée avec du ferment bien lavé, a été exposée, pendant plusieurs mois, à une température de 20° à 30°. Au bout de quelque temps, la liqueur est devenue acide, a donné lieu à un dégagement de gaz, le ferment est venu surnager à la surface et a moisi. Pendant ce temps, on saturait de temps à autre l'acide libre par du carbonate sodique; on remplaçait l'eau qui s'évaporait, et l'on faisait descendre le ferment par l'agitation. Dès que la liqueur n'est plus devenue acide, au bout de quelque temps, après la saturation par le carbonate sodique, on l'a filtrée et évaporée à siccité; le résidu salin était jaunâtre, et avait une odeur faible de choux aigres.

On a ensuite distillé ce sel avec une quantité convenable d'acide sulfurique, et l'on a obtenu un produit laiteux, fort acide, à la surface duquel surnageaient quelques gouttes d'huile, et qui avait une odeur de choux aigres. Après l'avoir saturé par de l'ammoniaque caustique, on l'a précipité par le nitrate argentique, qui a donné un précipité qui noircissait un peu, en vertu de la présence d'une petite quantité d'acide formique. Ce précipité ayant été redissous dans l'eau bouillante s'est déposé par le refroidissement en petits cristaux grenus durs, qui fondaient sous l'influence de la chaleur, et présentaient du reste toutes les propriétés du métacétonate argentique. L'analyse du sel argentique a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	19,89	6	19,89
Hydrogène. . .	2,70	10	2,76
Oxygène . . .	12,78	3	13,26
Oxyde argentique.	64,63	1	64,09

$= \dot{A}g + C^6 H^{10} O^3$.

(1) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 9.

Après que ce sel s'est en entier déposé de la dissolution, il s'en dépose un autre à l'état cristallin, dont les propriétés et la composition s'accordent avec le sel double de métacétonate et d'acétate argentique décrit par M. *Gottlieb*.

Il est donc bien évident que cette méthode de préparation fournit l'acide métacétonique en beaucoup plus grande proportion que l'acide acétique, de sorte qu'on peut facilement obtenir le premier à l'état de pureté, ce qui n'était point le cas avec les méthodes que l'on connaissait auparavant. Ces expériences ont montré, en outre, que l'acide métacétonique partage avec l'acide valérique, l'acide butyrique, etc., etc., la propriété de ne pas se dissoudre dans l'eau dans toutes les proportions, mais de surnager sur la dissolution concentrée sous forme de gouttes oléagineuses.

Je ferai remarquer à cette occasion que l'acide métacétonique ainsi que le métacétone sont des degrés d'oxydation inférieurs de l'hydrogène carboné C^6H^{10}, que contient aussi l'acide lactique; ils peuvent tous être engendrés par le sucre, et pourraient être envisagés comme formant une série d'oxydation continue. Le métacétone et l'acide métacétonique ne laissent aucun doute à cet égard; mais tant que l'on ne réussit pas à suroxyder l'acide métacétonique pour le convertir en acide lactique, ou à ramener ce dernier par une réduction quelconque à l'état du premier, on ne peut avoir aucune certitude que la supposition de C^6H^{10} dans ces deux acides soit plus rationnelle que $C^{14}H^{10}$ dans l'acide benzoïque, $C^{14}H^{10}O^3$, et dans l'acide spirique $C^{14}H^{10}O^5$.

Quoi qu'il en soit, les noms de métacétone et d'acide métacétonique sont impropres, et je propose de désigner l'acide qui peut être engendré par la glycérine par *acide glycérique*, et le métacétone par *oxyde glycérique*.

HUILES VOLATILES. — ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — MM. *Guibourt* et *Bouchardat* (1) ont examiné plusieurs espèces différentes d'essences de térébenthine en vue de comparer leur faculté de faire dévier le plan de polarisation de la lumière. Les essences de térébenthine, de *pinus maritima*, *argentea*, *larix*, *europea*, et plusieurs autres essences de térébenthine d'Europe, font dévier le plan de polarisation à gauche; celle de *p. maritima* produit la plus grande déviation, et celle de *p. larix* la plus faible. Une essence de térébenthine très répandue dans le commerce en Angleterre, et qu'on retire en Amérique du *pinus tæda*, fait dévier le plan de polarisation autant à droite que celle de *pinus maritima* le fait dévier à gauche. Malgré cela, la térébenthine qui sert à la distillation de l'essence fait dévier le plan à gauche. La rotation du plan de polarisation

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 17.

n'est pas du reste toujours égale ; elle varie suivant les circonstances par la rectification de l'essence, et cela probablement parce que toutes ces essences sont des mélanges d'au moins deux essences isomères, qui n'exercent pas exactement la même action sur la lumière, et qui, par conséquent, suivant les quantités relatives qu'elles contiennent, doivent occasionner des résultats différents sur la lumière polarisée.

M. *Bouchardat* (1) a trouvé que l'essence de térébenthine distillée seule, c'est-à-dire sans eau, fait dévier le plan de polarisation plus à gauche que celle qui a été distillée avec de l'eau. Quand, avant de soumettre l'essence à la distillation, on la fait pénétrer dans des fragments de brique, l'essence qui distille de ces fragments est modifiée, un peu jaunâtre, et elle réunit l'odeur du thym, de l'huile de naphte et de l'essence de térébenthine ; la pesanteur spécifique est plus faible : de 0,8736 qu'elle était, elle est devenue 0,842, et le point d'ébullition est tombé de 156° ou 158° à 154° ; enfin, le pouvoir de dévier le plan de polarisation à gauche a diminué de moitié. Pour que ce changement de propriété atteigne son maximum, il faut soumettre l'huile à une seconde distillation semblable, parce qu'une partie passe à la distillation sans altération. Il se forme alors une certaine quantité d'huile qui est beaucoup plus volatile que le reste, et qui fait que l'essence commence à entrer en ébullition à 85° ; mais la quantité n'en est pas considérable, et le point d'ébullition monte rapidement à 154°.

L'essence de térébenthine ainsi modifiée possède la même composition qu'auparavant ; mais elle a acquis une propriété qui lui donne une très grande valeur, et qui consiste à dissoudre le caoutchouc, et à s'en évaporer sans le laisser glutineux, et sans qu'il conserve une mauvaise odeur, ainsi que cela arrive lorsqu'on emploie l'huile de houille pour le dissoudre. Cette essence de térébenthine rectifiée sur des fragments de brique est actuellement employée généralement en Angleterre et en France comme dissolvant pour le caoutchouc.

Découvrir la présence de l'essence de térébenthine dans d'autres essences. — M. *Mero* (2) a signalé une méthode, à l'aide de laquelle on peut découvrir la falsification de certaines essences par l'essence de térébenthine ; elle consiste en ce que ces essences, qui, par elles-mêmes, ne possèdent que peu ou point la propriété de dissoudre les huiles grasses, acquièrent cette propriété quand elles sont mélangées avec de l'essence de térébenthine. Ainsi, quand on agite les essences de marjolaine, de lavande, d'aspic, de sauge, de thym, d'anthos, d'absinthe, de menthe poivrée avec un volume égal d'huile d'œillette, on obtient un mélange

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 87.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 302.



laiteux si l'essence est pure, et un mélange transparent si l'essence est falsifiée avec de l'essence de térébenthine.

ACIDE CONTENU DANS LA VIEILLE ESSENCE DE GENIÈVRE.—M. *Aschoff* (1) a examiné l'acide qui se forme dans la vieille essence de genièvre, et qui est la cause que cette essence rougit le papier de tournesol. Cet acide est de l'acide formique, comme dans l'essence de térébenthine. L'essence acide a été agitée avec du carbonate barytique, jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu, la dissolution évaporée à siccité, le résidu redissous dans l'alcool, et la dissolution mélangée avec une dissolution alcoolique d'acétate plombique, qui a produit un précipité de formiate plombique facile à reconnaître à ses propriétés.

ESSENCE D'ANIS. — M. *Cahours* (2) a trouvé que la densité de la vapeur du stéaroptène de l'essence d'anis présente les mêmes variations à différentes températures élevées, que l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide valérique, etc., etc. La densité théorique de la vapeur, c'est-à-dire dans la supposition d'une condensation à quatre volumes, est 5,18. Voici les résultats qu'on a obtenus à différentes températures :

à + 245°	la densité était	5,98
260	—	5,73
270	—	5,64
325	—	5,22
338	—	5,19

ESSENCE D'ANIS AVEC ACIDE NITRIQUE. — ANISALE (HYDRURE D'ANISYLE). — M. *Cahours* (3) a trouvé en outre que lorsqu'on traite l'essence d'anis par l'acide nitrique dilué, dans le but de préparer l'acide anisique, ou, ce qui est la même chose, l'acide draconique (Rapport 1843, p. 238), il se forme au commencement de l'opération une huile rougeâtre et pesante qui est un nouveau corps. On lave ce corps avec de l'eau pour enlever l'acide nitrique, ensuite avec une dissolution de potasse faible et froide pour séparer l'acide draconique qui se forme en même temps; enfin avec de l'eau pure, et on le soumet à une nouvelle distillation. Il a désigné ce corps huileux par *hydrure d'anisyle*.

La couleur de ce corps huileux est faiblement jaunâtre, l'odeur en est aromatique et rappelle le foin, la saveur brûlante, la pesanteur spécifique 1,09; le point d'ébullition est situé entre 253° et 255°, l'eau avec laquelle on l'agite en prend l'odeur, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il s'oxyde peu à peu à l'air et passe à l'état d'acide dracônique. La potasse caustique ne l'attaque pas à froid, ni même lorsqu'elle est concentrée.

(1) Archiv. der Pharm., XL, 272.
(2) Pogg. Ann., LXV, 423.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 483.

D'après l'analyse, il est composé de, C = 75,0, H = 12,5 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	70,52	16	70,58
Hydrogène. . .	5,98	16	5,88
Oxygène. . . .	23,50	4	23,54

= $C^{16}H^{16}O^4$. Puisque l'essence d'anis est composée de $C^{20}H^{24}O^2$, il est évident qu'il résulte de cette dernière, en vertu de l'oxydation, aux dépens de l'acide nitrique, de 4 at. de carbone et de 8 at. d'hydrogène, qui sortent de la combinaison, et que le reste absorbe en outre 2 at. d'oxygène. Le carbone donne naissance à de l'acide oxalique, qui se retrouve dans la dissolution et dans l'acide nitrique.

L'acide draconique, ou l'acide anisique, est composé de $C^{16}H^{14}O^5$. Ce corps huileux diffère par conséquent de cet acide en ce qu'il contient 2 at. d'hydrogène de plus et 1 at. d'oxygène de moins que lui.

Le nom d'hydrure d'anisyle est impropre sous tous les rapports. Un corps oxydé ne peut pas être désigné par un nom qui se termine par la syllabe *yle;* en outre, du point de vue théorique, ce nom suppose une combinaison de $C^{16}H^{14}$ avec de l'hydrogène, mais sans oxygène. L'idée qui avait conduit à appeler l'essence d'amandes amères hydrure de benzoyle a été réfutée d'une manière assez complète pour qu'on ne puisse plus la prendre comme exemple pour fonder une nomenclature. Je propose en conséquence de désigner ce corps par le nom purement empirique d'*anisal.*

Métamorphoses de l'anisal : a. Par le brome. Le brome anhydre que l'on verse sur l'anisal se combine avec lui avec dégagement de chaleur et d'acide bromhydrique ; la masse se solidifie peu de temps après. On la mélange alors avec un peu d'éther pour enlever l'huile inaltérée, on exprime la masse dans du papier joseph, et on la dissout dans une plus grande quantité d'éther, qui la dépose en cristaux blancs et soyeux. Sous l'influence de la chaleur, elle distille presque sans altération. D'après l'analyse de M. *Cahours*, elle est composée de $C^{16}H^{14}Br^2O^4$. La formule est probablement exacte, mais elle ne s'accorde pas bien avec les résultats de l'analyse, parce que la combinaison renfermait sans doute de l'anisal.

b. Par l'ammoniaque. Lorsqu'on introduit dans un flacon 1 p. d'anisal et 4 à 5 p. d'ammoniaque caustique, et qu'on abandonne le mélange à lui-même dans le flacon fermé, il se forme bientôt des cristaux dans l'anisal, et ce dernier finit par se prendre complétement en masse cristalline. L'anisal inaltéré qui peut encore se trouver dans la masse est facile à enlever par la pression entre des doubles de papier joseph. M. *Cahours* a appelé cette combinaison *anishydramide.*

Elle forme des prismes durs, blanc de neige, qui se laissent facilement réduire en poudre. Elle a une odeur faible qui est due à un corps étranger, mais qu'on ne peut pas aisément enlever complétement; elle est insoluble dans l'eau, se dissout à chaud dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par le refroidissement. L'acide chlorhydrique la dissout aussi à l'aide d'une douce chaleur, et la dépose de nouveau à l'état cristallin par le refroidissement.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	74,16	24	74,23
Hydrogène . . .	6,17	24	6,18
Nitrogène . . .	7,31	2	7,21
Oxygène. . . .	12,36	3	12,38

La formule que M. *Cahours* a calculée contient un nombre double d'atomes. Si cette combinaison est une amide, ainsi que le nom l'indique, elle doit être représentée par la formule $NH^2 + C^{24}H^{20}O^3$; mais M. *Cahours* n'a pas essayé, à ce qu'il paraît, de faire bouillir cette combinaison avec de la potasse concentrée ou avec des acides puissants pour produire de l'ammoniaque et l'acide dont l'oxyde inférieur doit être combiné avec l'amidogène pour former l'amide.

c. Par l'hydrate potassique. L'hydrate potassique n'attaque pas l'anisal par voie humide, sans l'intervention de l'air; mais si l'air a libre accès, l'anisal s'oxyde plus rapidement et passe à l'état de draconate potassique.

Lorsqu'au contraire on verse l'anisal goutte à goutte sur de l'hydrate potassique en fusion, il produit un dégagement d'hydrogène et donne naissance à une combinaison qui donne à la potasse l'aspect d'une bouillie. Cette combinaison est du draconate potassique; 1 at. de $C^{16}H^{16}O^4$ décompose 1 at. d'eau et s'empare de l'oxygène, tandis qu'il cède 2 at. d'hydrogène qui se dégagent avec les 2 at. d'hydrogène de l'eau.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE DRACONIQUE PAR LE CHLORE ET LE BROME. — M. *Cahours* (1) a aussi examiné les métamorphoses de l'essence d'anis par le chlore et le brome, et a obtenu les mêmes résultats que M. *Laurent* (Rapp. 1843, p. 243).

Le draconate potassique a produit à la distillation sèche un corps oléagineux, dont la composition empirique est représentée par la formule $C^{14}H^{14}Br^2O^2$.

ESSENCE D'ESTRAGON. — M. *Gerhardt* (2) a montré que l'essence d'estragon est isomère avec le stéaroptène de l'essence d'anis, et que la den-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 493.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 267.



sité de sa vapeur présente, à différentes températures, les mêmes variations que celle de l'essence d'anis. Il est clair qu'elles ne sont pas identiques, puisque l'essence d'estragon ne se fige pas à 0°, et qu'elles ont des odeurs différentes. Malgré cela, les métamorphoses qu'elles éprouvent sous l'influence des réactifs chimiques donnent naissance à des produits identiques.

MÉTAMORPHOSES DE L'ESSENCE D'ESTRAGON ET DU STÉAROPTÈNE D'ANIS PAR L'ACIDE SULFURIQUE ET LES CHLORIDES ANHYDRES. — Quand on dissout l'une de ces huiles dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'un des chlorides anhydres qui convertissent l'alcool anhydre en éther, et qu'on ajoute de l'eau, il se précipite un corps floconneux qui est celui que M. *Cahours* avait désigné par anisoène (Rapport 1842, p. 181).

Si, au lieu de décomposer ces dissolutions par l'eau, on opère à chaud, l'on obtient d'autres produits, dont l'un est résineux, un autre liquide, et un troisième cristallisé.

Lorsqu'on étend une couche mince d'essence d'estragon dans une assiette plate, et qu'on y verse peu à peu de l'acide sulfurique, ils se combinent avec dégagement de chaleur et donnent lieu à une masse dure, si l'on n'ajoute pas trop d'acide. En lavant cette masse avec de l'eau tiède, il reste un corps résineux jaune insoluble, et l'eau dissout une petite quantité d'un acide sulfurique copulé.

Ce corps résineux a la même composition centésimale que l'essence d'estragon, et peut être exprimé par la formule empirique $C^{10}H^{12}O$, ou par des multiples de cette formule.

Si sur du chlorure stannique, qu'on maintient en fusion dans une cornue tubulée, on verse goutte à goutte de l'essence d'estragon, elle se combine avec le chlorure et devient rouge. Quand on élève la température, il passe un corps oléagineux et un autre produit qui se dépose en cristaux dans le col de la cornue. Le même corps oléagineux s'obtient aussi par la distillation de la matière résineuse, dont il a été question plus haut, et avec laquelle il est isomère.

Si l'on distille ce corps huileux une seconde fois sur du chlorure stannique, on obtient une plus grande quantité de cristaux, et à chaque nouvelle distillation on en obtient davantage. On peut les débarrasser de l'huile par des lavages à l'alcool. Ils ne fondent qu'à une température supérieure à 100°; le liquide fondu se prend en masse cristalline par le refroidissement et sublime sans altération.

La composition de ces cristaux est aussi représentée par la formule $C^{10}H^{12}O$.

Quand on dissout le corps liquide dans de l'acide sulfurique en excès, qu'on mélange la dissolution avec de l'eau, et qu'on la sature ensuite par du carbonate barytique, on obtient le sel barytique d'un acide sulfurique

copulé qu'il a appelé *acide sulfanéthique*, qui est incristallisable, et qui est composé de $Ba\,\dddot{S}C^{10}H^{12}O + \dot{\bar{H}}$. M. *Gerhardt* y suppose H^{11}, quoiqu'il ait obtenu un excès de 0,2 p. 100 d'hydrogène.

ESSENCE D'ABSINTHE. — M. *Leblanc* (1) a examiné l'essence d'absinthe rectifiée sur de la chaux vive. L'essence brute entre en ébullition à 180°, mais la température continue à monter. Le produit qui passe à la distillation entre 200° et 205° a une odeur pénétrante et une saveur brûlante; la pesanteur spécifique en est 0,973 à 21°, la densité de la vapeur 5,3. Il dévie le plan de polarisation à droite, comme le camphre, mais moins que ce dernier. Il est isomère avec le camphre, et produit par la distillation sèche, sur l'acide phosphorique anhydre, la même huile, $C^{10}H^{14}$, que le camphre.

ACIDE LIBRE DANS L'ESSENCE D'ABSINTHE. — M. *Duménil* (2) a trouvé un acide libre dans la vieille essence d'absinthe. Ce même acide se retrouve dans l'eau qui passe à la distillation avec l'essence quand on distille l'absinthe fraîche avec de l'eau. Avec l'oxyde plombique, il produit un sel neutre et un sel basique solubles. Lorsqu'on le sépare de ses dissolutions salines au moyen de l'acide sulfurique, il apparaît en partie sous forme huileuse. Il n'a, du reste, pas été étudié d'une manière plus approfondie.

STYROL. — MM. *Blyth* et *Hofmann* (3) ont publié de très belles recherches sur l'huile volatile du styrax liquide.

L'huile a été obtenue par la distillation avec de l'eau de 20 livres de styrax liquide mélangé avec 7 livres de carbonate sodique cristallisé, pour retenir l'acide cinnamique. La quantité d'huile qu'on obtient varie suivant la nature du styrax. Dans une distillation, 41 livres ont fourni 12 onces d'huile, tandis qu'une autre fois on n'en a obtenu que 3 onces au moyen de 27 livres de styrax. L'huile qui passe à la distillation surnage sur l'eau; elle est légèrement jaunâtre, mais cependant assez pure. On la sèche sur du chlorure calcique fondu après l'avoir séparée de l'eau. Par une nouvelle distillation, on l'obtient incolore, mais elle éprouve une modification notable, qui consiste en ce que, quand elle a bouilli un certain temps à une température fixe, elle cesse de bouillir, que la température s'élève, et qu'elle laisse un résidu visqueux. Il faut alors immédiatement enlever la cornue du feu. Les 2/3 de l'huile ont passé à la distillation, et il reste 1/3; cependant le résultat n'est pas toujours le même.

Le styrol est un liquide doué d'une très grande fluidité, d'une odeur aromatique pénétrante, qui rappelle à la fois la benzine et la naphtaline,

(1) L'Institut, n° 606, p. 286.
(2) Buchner's Rep. Z. R., XXXVI, 176.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 289.



et d'une saveur brûlante. Il reste fluide à — 20°, réfracte fortement la lumière ; le coefficient de réfraction est 1,532 pour la lumière rouge ; la pesanteur spécifique est 0,924 à 15°. Le point d'ébullition est constant à 145°,75, pendant que l'huile distille ; mais elle laisse toujours le même résidu final dont il a été parlé. Il se volatilise facilement à l'air ; la tache de graisse qu'il fait sur le papier disparaît rapidement. On peut faire passer le gaz de styrol à travers un tube de porcelaine en incandescence sans qu'il se décompose. Il se laisse mélanger avec l'alcool et l'éther anhydres en toutes proportions ; mais il se dissout d'autant moins dans l'alcool hydraté que ce dernier contient plus d'eau. Il communique son odeur et sa saveur à l'eau ; il se laisse mélanger avec l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide carbonique, et les huiles grasses et volatiles. A chaud, il dissout le soufre et le phosphore, qui se déposent à l'état cristallisé par le refroidissement.

Le styrol, ainsi que M. *Marchand* l'avait signalé, est composé du même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, dont le nombre absolu est déterminé par les combinaisons qu'il forme avec le brome et avec le chlore.

Voici les résultats de l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	92,27	16	92,30
Hydrogène. . .	7,92	16	7,70

CHLORURE STYROLIQUE. — Quand on expose le styrol à un courant lent de gaz chlore, en ayant soin de le tenir à l'abri des rayons solaires et d'empêcher qu'il ne s'échauffe, il absorbe le chlore sans dégager d'acide chlorhydrique ; il reste liquide, mais s'épaissit, et répand une odeur qui réunit celle de l'essence de citron et de genièvre. Dès qu'il commence à se former de l'acide chlorhydrique, la combinaison est achevée, et l'on arrête l'opération. Il n'est pas très facile de préparer cette combinaison sans que l'action du chlore dépasse les limites voulues. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	55,26	16	54,94
Hydrogène. . .	4,70	16	4,57
Chlore	—	2	40,52

Lorsqu'on chauffe le chlorure styrolique, il dégage de l'hydrogène et se convertit en chlorure d'un radical moins hydrogéné. La même réaction a lieu, quand l'on traite le styrol par le chlore, sous l'influence des rayons solaires ou de la chaleur ; il donne lieu dans ce cas à un liquide visqueux épais, qui n'a pas été examiné.

BROMURE STYROLIQUE. — Le styrol se comporte avec le brome comme

avec le chlore ; il se convertit en bromure, pourvu qu'on opère à l'abri des rayons solaires, et en évitant tout échauffement. Quand on place le flacon qui contient le styrol dans de l'eau froide, qu'on ajoute le brome goutte à goutte, et qu'on attend, avant de rajouter une goutte de brome, que le mélange se soit refroidi, il ne dégage point d'acide bromhydrique. L'on obtient finalement une combinaison solide et cristalline, qui a la même odeur que la combinaison chlorée. Cette combinaison fond dans l'eau bouillante, mais elle y est insoluble. Elle est soluble dans l'alcool, et se sépare d'une dissolution chaude et saturée sous forme de gouttes oléagineuses qui ne se figent que par l'agitation. Elle se dissout presque en toutes proportions dans l'éther.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	36,23	16	36,85
Hydrogène . . .	3,18	16	3,07
Brome	59,83	2	60,08

Lorsqu'on verse de la potasse dans la dissolution alcoolique de cette combinaison, il se forme du bromure potassique qui se précipite, et une autre combinaison bromée.

Métamorphoses du styrol. — Nitrostyrol. — Quand on fait bouillir du styrol avec de l'acide nitrique dans une cornue, il se décompose lentement ; une grande partie passe à la distillation avec l'acide nitrique, et doit être cohobée un grand nombre de fois. Lorsque la modification est accomplie, le styrol est brun, plus pesant que le liquide acide, et a une odeur particulière irritante qui provoque les larmes, et qui a de l'analogie avec celle de la cannelle. Il se solidifie pendant le refroidissement, et présente ensuite un aspect résineux. La dissolution acide dépose des cristaux lamelleux, qui sont un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque.

Le corps résineux ayant été lavé avec de l'eau froide pour séparer l'acide doit être chauffé avec de l'eau dans un appareil distillatoire ; il se dissout dans l'eau par l'ébullition, et les vapeurs d'eau entraînent un corps huileux qui a une odeur de cannelle et qui cristallise dans le récipient. On interrompt la distillation dès que l'eau qui passe est limpide. Le liquide qui reste dans la cornue dépose par le refroidissement les acides sus-mentionnés.

Le corps odorant cristallisable qui passe à la distillation est le nitrostyrol de M. *Simon* (Rapport 1840, p. 232), et possède les propriétés que M. *Simon* a décrites fort exactement. La dissolution de ce corps dans l'alcool bouillant le dépose en très beaux cristaux, qui jouissent de l'odeur indiquée et d'une saveur brûlante.

Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	64,04	16	64,36
Hydrogène . . .	4,96	14	4,69
Nitrogène . . .	10,30	2	9,50
Oxygène. . . .	20,70	4	21,45

$= C^{16}H^{14}O + \dddot{N}$. Un atome de styrol décompose 1 at. d'acide nitrique, donne naissance à 1 at. d'eau, et $C^{16}H^{14}$ qui reste se combine avec 1 at. d'oxygène et avec 1 at. d'acide nitreux.

Une dissolution alcoolique de styrol mélangée avec de la potasse, et soumise à la distillation, a produit en premier lieu de l'alcool, et ensuite un corps oléagineux qui n'était pas du nitrostyrol, mais dont la quantité obtenue a été trop peu considérable pour pouvoir être examinée.

Ils ont essayé en vain de produire une base salifiable, en traitant la dissolution alcoolique de nitrostyrol par du sulfhydrate ammonique.

Quand on soumet le styrol à la distillation avec de l'acide sulfurique, de l'eau et du bichromate potassique, il passe en grande partie inaltéré ; mais quand la liqueur a acquis, vers la fin, une plus grande concentration, on obtient de l'acide benzoïque.

L'acide sulfurique fumant de Nordhausen dissout le styrol avec production de chaleur, et forme une masse visqueuse foncée. L'eau en précipite un corps résineux brun, et renferme ensuite un acide sulfurique copulé, dont le sel barytique n'a pas pu être obtenu à l'état cristallisé.

Métastyrol. — Le corps non volatil auquel le styrol donne naissance pendant la distillation est une modification isomérique solide du styrol, qui se prend par le refroidissement en masse transparente et incolore comme le verre : c'est à ce corps que M. *Simon* avait donné le nom d'oxyde de styrol. Il n'a plus l'odeur ni la saveur du styrol, mais est inodore et insipide. Le styrol, qui a été chauffé pendant une demi-heure à 200° dans un tube scellé à la lampe, se prend par le refroidissement en métastyrol sans avoir dégagé quoi que ce soit. A 100°, il exige deux ou trois jours pour se métamorphoser complétement.

Le métastyrol se ramollit sous l'influence de la chaleur, et se laisse tirer en fils comme une résine ; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froids ou bouillants. L'éther bouillant en dissout une petite quantité, qui reste après l'évaporation de l'éther sous forme d'une pellicule qu'on peut détacher du verre, et qui ressemble à la membrane d'un œuf. La partie qui ne se dissout pas gonfle considérablement, comme le fait le caoutchouc. Dans cet état, il retient l'éther avec opiniâtreté, et reste après l'évaporation de l'éther sous forme d'une masse blanche et poreuse. L'essence de térébenthine en dissout une trace. L'acide sulfurique froid est sans action ; à chaud, ils se décomposent mutuellement.

Quand on chauffe le métastyrol dans une cornue, il fond, entre en ébullition, et distille, presque sans laisser de résidu, sous forme de styrol. On peut donc à volonté convertir le styrol en métastyrol, et réciproquement.

MÉTASTYROL ET ACIDE NITRIQUE. — Le métastyrol pulvérisé qu'on fait bouillir dans de l'acide nitrique fumant se dissout, et éprouve une métamorphose. Si la quantité de l'acide n'est pas suffisante, ce dernier dépose par le refroidissement un précipité mucilagineux qui contient du métastyrol inaltéré. Il faut alors rajouter une quantité d'acide suffisante pour que, ayant été chauffé de nouveau, il reste clair après le refroidissement. Quand on mélange ensuite l'acide avec de l'eau, il se forme un précipité caillebotté blanc, et quelquefois jaunâtre, qu'on lave avec de l'eau pour enlever l'acide nitrique, et ensuite avec de l'alcool pour enlever l'acide benzoïque. Après avoir été séché, il forme une poudre amorphe, blanche, insoluble dans l'acide nitrique concentré et dans l'acide sulfurique. Quand on le chauffe à un certain point, il déflagre avec une faible explosion.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,32	14	61,69
Hydrogène. . .	4,71	12	4,40
Nitrogène . . .	10,06	2	10,40
Oxygène. . . .	23,91	4	23,51

$= C^{14}H^{12}O + \dddot{N}$. Ils ont désigné ce corps par *nitrométastyrol*. En se fondant sur cette expérience, ils ont émis la supposition que lorsque le styrol passe à l'état de métastyrol, 7 atomes de $C^{16}H^{16}$ se convertissent en 8 atomes de $C^{14}H^{14}$. Le nitrométastyrol, soumis à la distillation sèche sur de la chaux, produit de l'ammoniaque et de l'aniline, et dépose dans la chaux une forte proportion de charbon.

Après avoir achevé ces expériences instructives, MM. *Blyth* et *Hofmann* se sont demandé si la cinnamomine, décrite par M. *Simon* et M. *Marchand*, et qui est isomère avec le styrol, ou l'huile, $C^{16}H^{16}$, qu'on obtient par la distillation de l'acide cinnamique avec 4 atomes de baryte, sont ou ne sont pas du styrol. La cinnamomine bout à 89° et a une pesanteur spécifique de 0,88, tandis que la dernière bout à 140°, et produit avec le brome une combinaison cristallisable. Dans les expériences que MM. *Hofmann* et *Blyth* ont faites sur ces trois corps, qui consistaient à les chauffer à 200° pendant une demi-heure, dans un tube scellé à la lampe, le styrol seul s'est solidifié, tandis que les deux autres sont restés liquides.

En revanche, ils ont trouvé que les corps que MM. *Glénard* et *Boudault* ont obtenus par la distillation du sangdragon et ont appelés draco-

nyle et nitrodraconyle (Rapport 1845, p. 500), sont parfaitement identiques avec le métastyrol et le nitrométastyrol.

Ils ont été à même de faire quelques expériences avec une huile de sang-dragon qui avait été distillée à 180°. En soumettant cette huile, à l'état isolé, à la distillation, ils ont obtenu, comme premier produit, l'huile que les chimistes français ont décrite sous le nom de dracyle; après cela est venu un mélange de cette huile avec du styrol, ensuite du styrol seul, et le résidu qui s'est solidifié était du métastyrol. Il est évident que le dracyle des chimistes français contenait du styrol; ces deux corps sont isomères et ont été convertis finalement en métastyrol par les distillations réitérées auxquelles ils ont été soumis pour en séparer le draconyle. Cette circonstance explique une donnée obscure de ces chimistes, qui prétendaient que le draconyle, qui n'est pas volatil par lui-même, se laissait distiller quand il était mélangé avec d'autres hydrogènes carbonés.

ESSENCE DE MYRRHE. — M. *Ruickholdt* (1) a décrit une huile essentielle de myrrhe. La résine a été dissoute dans l'alcool, l'alcool évaporé jusqu'à consistance de sirop, et le résidu, mélangé avec de l'eau, a été distillé dans une cornue, où l'on a rajouté de l'eau à mesure qu'elle distillait, tant que le produit qui passait à la distillation était laiteux.

L'huile que l'eau a déposée était épaisse, jaunâtre, et avait une odeur et une saveur de myrrhe pénétrante. La résine en a fourni 2,18 p. 100. Elle est plus légère que l'eau, mais plus pesante que l'alcool. Elle s'épaissit davantage à l'air et brunit; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau la précipite de sa dissolution dans l'alcool, sous forme d'un lait jaunâtre, qui rougit fortement le papier de tournesol.

D'après l'analyse, elle est composée de, C = 75,12 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	79,607	22	80,040
Hydrogène. . .	10,430	34	10,274
Oxygène. . . .	9,963	2	9,686

On ne saurait toutefois attribuer une grande importance à cette composition atomique, puisque l'huile se modifie si facilement à l'air et qu'elle paraît contenir en même temps un corps acide.

MM. *Bley* (2) et *Diesel* ont obtenu, par la distillation de la myrrhe avec de l'eau, 1,6 à 3,4 p. 100 d'huile essentielle de myrrhe. Ils attribuent cette différence à la propriété de l'huile de se résinifier peu à peu à l'air, et recommandent, pour cela, de conserver la résine dans des vases qui ferment bien. L'eau qui passait à la distillation avec l'huile était acide, et

(1) Archiv der Pharm., XLI, 10.
(2) Archiv der Pharm., XLI, 10.



l'acide était de l'acide formique. L'huile qu'on abandonne à elle-même au contact de l'air et de l'eau produit toujours plus d'acide formique par la distillation avec l'eau, et finit par se convertir en une résine.

MÉTAMORPHOSES DE L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. — M. *Gregory* (1) avait mélangé de l'essence d'amandes amères brute avec une dissolution concentrée de potasse, en vue de préparer la benzoïne solide qui est isomère avec l'essence d'amandes amères. Le mélange n'a pas tardé à se solidifier; mais on ne l'a pas touché pendant dix ans.

Quand enfin on a repris ce mélange, on en a exprimé la dissolution potassique, et l'on a dissous la masse solide dans l'alcool bouillant, qui l'a déposée presque complétement pendant le refroidissement, sous forme d'un précipité cristallin, léger, volumineux et sans éclat, qui est devenu jaunâtre par de nouvelles cristallisations. Il exigeait une température assez élevée pour fondre; à une température plus élevée, il se décomposait en répandant l'odeur de l'essence d'amandes amères. L'acide sulfurique le dissolvait et donnait une dissolution vert-émeraude. Toutes ces propriétés, ainsi que la composition qui en a été déterminée par l'analyse, s'accordent avec celles d'un corps, = $C^{28}H^{18}N^2O^2$, qui a été décrit par M. *Zinin*, mais qui n'a été désigné par aucun nom particulier (Rapport 1841, p. 164).

M. *Laurent* (2) a décrit quelques produits engendrés par la réaction de l'ammoniaque sur le benzile (benzoïne privée d'un équivalent d'hydrogène par l'action du chlore, = $C^{14}H^{10}O^2$).

IMABENZILE. — Quand on fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz ammoniac dans une dissolution chaude de benzile dans l'alcool anhydre, il se précipite une poudre blanche, qui au bout de vingt-quatre heures, après le refroidissement, se trouve recouverte de petits cristaux d'imabenzile. On redissout ce corps dans une grande quantité d'alcool bouillant, d'où il se dépose pendant le refroidissement en poudre cristalline, formée de prismes rhomboïdaux droits microscopiques. Cette poudre est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Elle fond à 140°, reste à l'état mou pendant longtemps, et finit par se solidifier sans cristalliser. Dans cette opération, elle se scinde en deux corps, dont l'un se dissout facilement dans l'éther, et dont l'autre s'y dissout moins bien. Elle passe entièrement à la distillation sans laisser de résidu et sans produire de matières gazeuses. L'on n'a donné aucun détail sur la nature du produit de cette distillation. L'imabenzile est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool. L'acide nitrique le détruit en dégageant des vapeurs rutilantes, et produit une huile jaune qui se solidifie par le refroi-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 372.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 461.



dissement. Ce nouveau corps est insoluble dans l'ammoniaque caustique, et cristallise dans l'alcool en aiguilles concentriques.

L'imabenzile est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	80,34	28	80,4
Hydrogène . . .	5,18	22	5,3
Nitrogène. . . .	6,80	2	6,7
Oxygène	7,68	2	7,6

Si ce corps est une amide, on pourrait en représenter la composition par la formule $NH^2 + C^{28}H^{18}O^2$.

BENZILIMIDE. — Lorsqu'on dissout l'imabenzile dans de l'alcool bouillant mélangé avec de la potasse, l'eau précipite ensuite de la dissolution un corps que M. *Laurent* a appelé *benzilimide*. Ce corps est un peu plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'imabenzile, et cristallise dans ces dissolutions en aiguilles soyeuses réunies en faisceaux. Il fond à 130°, et produit par le refroidissement une masse gommeuse qui reste longtemps molle. Quand on le chauffe, il passe à la distillation ; mais, après cette opération, il se dissout mieux dans l'éther, et cristallise en aiguilles pendant l'évaporation. La potasse et l'acide chlorhydrique bouillants ne l'attaquent pas.

Avec l'acide nitrique, il produit de l'oxyde nitrique et une huile jaune qui cristallise par le refroidissement, et qui se comporte, du reste, comme le produit de l'imabenzile, par l'acide nitrique.

Il est isomère avec l'imabenzile.

BENZILAM. — Si l'on dissout l'un des deux corps précédents dans l'acide sulfurique concentré et qu'ensuite on ajoute de l'eau, il se précipite un corps oléagineux qui ne tarde pas à se solidifier. Lavé avec de l'eau, puis rapidement dans un peu d'alcool froid et redissous dans un mélange d'alcool et d'éther, il cristallise, pendant l'évaporation, en beaux prismes droits terminés par deux faces faisant un angle droit. Ce corps a été désigné par *benzilam*.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'alcool le dépose en aiguilles de deux pouces de longueur, et l'éther fournit des cristaux plus larges. Il fond à 101°. Quand il n'a pas été complétement fondu, il cristallise par le refroidissement ; mais quand il a été réduit en entier à l'état liquide, il se fige en masse transparente amorphe. Sous l'influence de la chaleur, cette masse devient opaque et cristalline. Il passe à la distillation sans altération. La potasse caustique en dissolution dans l'alcool bouillant ne l'attaque pas. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique, et en est précipité sans altération par l'eau. Avec l'acide nitrique, il donne lieu au même produit que les deux corps précédents. D'après l'analyse, il contient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	87,63	28	87,94
Hydrogène . . .	5,00	18	4,73
Nitrogène . . .	7,60	2	7,33

BENZAMYLE. — M. *Laurent* a mentionné un corps qu'il a appelé *benzamyle*, et qu'il n'a pu préparer qu'une seule fois en agitant l'essence d'amandes amères avec de la potasse caustique, distillant les 2/3 de l'essence, reprenant le tiers dans la cornue par un mélange d'alcool et d'éther, et saturant la dissolution par du gaz ammoniac, qui le précipitait. Pour le purifier, il a été dissous dans une grande quantité d'éther bouillant, d'où il se précipitait sous forme de poudre cristalline. Il était composé de $C^{28} H^{20} N^2 O^2$.

ACIDE BENZIMIQUE. — Lorsque pour préparer la picramine (l'amarine de M. *Laurent*) on dissout de l'essence d'amandes amères dans de l'alcool, qu'on sature la dissolution par du gaz ammoniac, qu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quarante-huit heures et qu'on la mélange ensuite avec beaucoup d'eau, la picramine se précipite, ainsi que d'autres matières qui se forment simultanément, et l'on obtient en dissolution dans la liqueur le sel ammonique d'un nouvel acide, que M. *Laurent* a appelé *acide benzimique* (1). Si, après avoir décanté la dissolution aqueuse, on sature l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique, l'acide benzimique se précipite. On le purifie en le dissolvant dans un mélange d'alcool et d'ammoniaque, en portant la dissolution à l'ébullition, et en saturant l'ammoniaque dans la liqueur bouillante par l'acide chlorhydrique. L'acide benzimique se dépose pendant le refroidissement en aiguilles cristallines soyeuses et d'un blanc de neige. Cet acide est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Quand on le chauffe, il fond ; mais il se décompose quand on essaie de le sublimer. La composition et les autres propriétés de cet acide n'ont pas été indiquées.

BENZOINAM. — M. *Laurent* a fait observer que si l'on change le moins du monde la préparation du corps qu'il a décrit sous le nom de benzoïnamide (Rapport 1838, p. 340, éd. s.), au lieu d'obtenir ce corps, on obtient d'autres produits, et que la benzoïnamide qu'il a examinée n'était probablement pas exempte de ces derniers.

On introduit dans un flacon de la benzoïne et de l'alcool anhydre ; on y fait passer un courant de gaz ammoniac ; puis on ferme le flacon, et on l'abandonne à lui-même pendant quelques mois. Au bout de ce temps, les cristaux de benzoïne sont remplacés par d'autres cristaux, qui contiennent au moins 5 corps différents à l'état de mélange.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 5.

a, *benzoïnam*. . . . . . . } b, *un corps cristallin* . . . }	solubles dans 800 à 1,000 p. d'alcool, d'éther ou de pétrole.
c, *des aiguilles microscopiques* .	un peu plus solubles dans l'alcool.
d, *des grains arrondis*	très solubles dans l'alcool.
e, *un corps oléagineux*. . . .	soluble dans l'alcool, et encore mieux dans l'éther.

Quand le temps indiqué est écoulé, *e* est entièrement dissous dans l'alcool, ainsi qu'une partie de *d*. Les autres corps sont sous forme de cristaux. La dissolution ayant été décantée, on fait bouillir le dépôt avec de l'alcool, qui dissout *d* et *c*, de sorte que le résidu ne contient que *b* et *a*. Lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de potasse, *b* se dissout et peut ensuite en être précipité par l'eau. Il produit par des cristalsations réitérées dans l'alcool bouillant trois différentes espèces de cristaux, dont l'une est en tables rhomboïdales. Il n'a, du reste, pas été examiné.

La benzoïnam se dissout à son tour dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide chlorhydrique, et en est précipitée à l'état cristallin par l'ammoniaque caustique.

Elle forme des aiguilles microscopiques déliées et blanches, qui n'ont pas d'odeur, et qui sont peu solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans le pétrole; mais lorsqu'on la fait bouillir dans l'éther ou dans le pétrole, elle s'y dissout et se sépare par le refroidissement de ces dissolutions en aiguilles formant des végétations, qui occupent toute la liqueur et qui se réduisent à un très petit volume par l'agitation. Quand on la chauffe, elle fond et cristallise pendant le refroidissement. Elle est soluble, comme nous l'avons vu, dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, et en est précipitée en partie par l'eau; l'ammoniaque précipite ce qui reste en dissolution. Une dissolution concentrée et saturée de benzoïnam dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique ne produit pas de précipité avec le chlorure platinique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et produit une dissolution rougeâtre, d'où l'eau la précipite en flocons jaunâtres.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	82,9	82,9	28	83,15
Hydrogène . .	5,8	6,0	24	5,90
Nitrogène . .	7,4	7,4	2	6,90
Oxygène . .	3,9	3,7	1	4,05

et pourrait être représentée par la formule $NH^2 + C^{24}H^{20}O$.

ESSENCE DE MOUTARDE. — Dans le Rapport précédent, p. 381, j'ai

mentionné l'hypothèse intéressante de M. *Wertheim* sur l'essence de moutarde, qu'il suppose être une combinaison d'allyle avec le rhodanogène (du rhodanure allylique). Depuis lors, M. *Wertheim* (1) a fait des expériences en vue de démontrer l'exactitude de cette hypothèse, et l'a trouvée parfaitement justifiée.

Il a mélangé de l'essence de moutarde avec un mélange calciné et pulvérisé de chaux caustique et d'hydrate sodique, et l'a introduit dans un petit appareil distillatoire formé d'un tube barométrique épais et coudé, qu'il a ensuite scellé à la lampe, et qu'il a exposé à une température de 120°, en ayant soin de placer la branche vide verticalement, pour que l'essence de moutarde qui se condensait pût retourner à mesure sur le mélange de chaux et de soude. Au bout d'un certain temps, il a incliné la branche vide vers la terre, pour que le produit de la distillation pût s'y rendre, et lorsqu'ensuite il a ouvert le tube, l'odeur de l'essence de moutarde avait disparu, et le produit de la distillation avait une odeur d'ail.

L'analyse de ce produit, la réaction qu'il donne avec le nitrate argentique, et l'analyse de la combinaison argentique, lui ont prouvé qu'il était de l'oxyde allylique, $C^6 H^{10} O$ (2).

La matière solide dans le tube contenait du rhodanure sodique et un peu de sulfure sodique.

La dissolution de ce résidu, ayant été mélangée avec une petite quantité de nitrate argentique pour précipiter le soufre, a donné ensuite avec les sels ferriques une réaction très prononcée de rhodanure sodique.

En traitant l'essence de moutarde d'une manière analogue avec du sulfure potassique, $\acute{K}$, elle produit encore plus facilement du sulfure allylique, qui passe à la distillation, et du rhodanure potassique dans le résidu.

En distillant de la même manière avec le rhodanure potassique la combinaison de chlorure mercurique et de chlorure allylique avec le sulfure double de mercure et d'allyle, M. *Wertheim* a obtenu du chlorure potassique et du rhodanure allylique, c'est-à-dire de l'essence de moutarde, qui était facile à reconnaître à l'odeur piquante particulière et à la propriété de se combiner avec l'ammoniaque pour donner naissance à la thiosinamine. Dans cette opération, l'affinité du sulfure mercurique pour le sulfure allylique est détruite, de sorte que le sulfure allylique accompagne l'essence de moutarde à la distillation.

Dans ces expériences, l'essence de moutarde a été, d'un côté, décom-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 297.

(2) Il n'est pas sans intérêt de faire observer ici que cet oxyde est isomère avec l'oxyde glycérique ou le métacétone.

posée en rhodanogène et allyle, et, de l'autre, recomposée au moyen d'allyle et de rhodanogène ; ainsi il ne peut plus exister le moindre doute sur la nature de cet intéressant produit.

Cette découverte de M. *Wertheim* est de la plus grande importance théorique, et constitue, avec les recherches de M. *Bunsen* sur le cacodyle, celles de M. *Kolbe* sur les métamorphoses du sulfide carbonique, et celles de M. *Piria* sur la constitution de la salicine (dont nous parlerons plus bas), les travaux qui ont jeté le plus de lumière sur le mode de combinaison organique.

Huile sulfurée de capucine. — M. *Bernays* (1) a trouvé que la graine de capucine (tropæolum majus), qu'on soumet à la distillation avec de l'eau, produit une huile volatile, sulfurée, qui est remarquable en ce que ces huiles n'avaient été rencontrées jusqu'à présent que dans les crucifères. M. *Bernays* a reconnu la présence du soufre, en se procurant une dissolution saturée de l'huile dans l'eau et en traitant la dissolution par du zinc et de l'acide sulfurique ; le gaz hydrogène qui se dégageait était mélangé avec de l'hydrogène sulfuré. Il envisage cette opération comme un moyen sûr de reconnaître les huiles essentielles sulfurées.

Huiles essentielles sulfurées des crucifères. — M. *Fr. Pless* (2) a fait des recherches sur les huiles essentielles des crucifères, et a trouvé qu'aucune d'elles ne contient l'huile toute formée, mais que cette huile est engendrée par l'influence de l'eau pendant quelques heures avant la distillation. Si l'on chauffe ces plantes ou les graines à 100°, avant la distillation, elles ne produisent point d'huile ; si on les épuise avec de l'alcool, ce dernier ne contient point d'huile, et si l'on soumet le résidu à la distillation avec de l'eau, il ne fournit point d'huile non plus. Elles présentent toutes par conséquent le même phénomène que les amandes amères et la moutarde noire.

M. *Pless* a voulu entre autres s'assurer si quelques unes de ces plantes ne pourraient pas peut-être produire aussi de l'essence de moutarde et de l'essence d'ail, et il a trouvé que le thlaspi arvense est dans ce cas. Quand on mélange la plante ou la graine avec de l'eau, et qu'après un certain temps on soumet le tout à la distillation, on obtient une huile incolore d'une odeur pénétrante particulière et d'une saveur d'ail brûlante, qui rappellent à la fois l'essence de moutarde et l'essence d'ail. Si on mélange cette huile avec de l'ammoniaque, et qu'après un certain temps on ajoute de l'eau et qu'on distille, il reste dans la cornue un résidu qui dépose de beaux cristaux de thiosinamine, faciles à reconnaître à leurs propriétés.

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxviii, 387.
(2) Correspondance privée.

Si dans le produit de la distillation on sature l'ammoniaque par de l'acide sulfurique et qu'on distille, il passe avec les vapeurs d'eau du sulfure allylique (essence d'ail), que l'on reconnaît facilement à ses propriétés et par les combinaisons qu'il forme avec le chlorure platinique et avec le chlorure mercurique.

M. *Pless* a analysé la combinaison avec le chlorure mercurique, et l'a trouvée composée exactement comme celle que M. *Wertheim* avait préparée avec l'essence d'ail.

Il résulte de cela que ces deux huiles essentielles se trouvent mélangées dans le produit de la distillation de thlaspi arvense avec de l'eau. Quand on épuise la graine de cette plante par l'alcool, et qu'on évapore la dissolution, on obtient un résidu cristallin mélangé avec du mucilage; et si ensuite on distille ce résidu avec de l'eau et de la moutarde blanche pilée après les avoir laissé macérer quelque temps, on obtient de l'essence de moutarde sans mélange d'essence d'ail.

La racine et les feuilles d'alliaria officinalis, dans lesquelles M. *Wertheim* avait soupçonné de l'essence d'ail et de l'essence de moutarde réunies, les contiennent réellement toutes les deux. On peut en séparer le sulfure allylique (essence d'ail) en mélangeant l'huile avec de l'alcool et du chlorure platinique, agitant le mélange et le soumettant à la distillation. Le sulfure allylique reste combiné avec le chlorure platinique, et l'essence de moutarde seule passe à la distillation.

Les graines d'alliaria officinalis produisent 3/5 p. 100 de leur poids d'huile, dont 1/10 est de l'essence d'ail, et 9/10 de l'essence de moutarde; dans l'huile essentielle de thlaspi arvense, au contraire, l'essence de moutarde n'y entre que pour 1/10.

Ces proportions ne sont toutefois point invariables. L'alliaria qui croît à un endroit très exposé au soleil ne produit pas trace d'essence d'ail.

La plante et les graines d'iberis amara ont fourni à la distillation de l'essence de moutarde sans essence d'ail, et l'on en a obtenu aussi, mais un peu moins, avec celles de capsella bursa pastoris, de raphanus raphanistrum, et de sisymbrium officinale.

Le lepidium ruderale renferme une huile sulfurée différente de celles dont il a été question plus haut. Quand on soumet cette plante à la distillation avec de l'eau, elle produit une eau laiteuse qui, après quelques rectifications, laisse une huile jaunâtre. Il faut pour cette distillation éviter l'emploi d'alambics en cuivre, parce qu'ils décomposent la majeure partie de l'huile; la distillation doit s'effectuer dans des cornues de verre. Il faut en outre avoir soin de ne pas laisser macérer trop longtemps la plante dans l'eau avant de la distiller, car déjà au bout de dix heures elle ne fournit plus d'huile. Cette huile a l'odeur suave particulière du cresson de fontaine (mais rappelle cependant celle de l'essence d'ail) et une saveur

piquante. Les vapeurs, quand on les respire, provoquent des maux de tête et une sensation de dessèchement dans la gorge. Par des distillations réitérées avec l'eau, on peut l'obtenir incolore, mais elle se colore rapidement à la lumière. Elle se décompose quand on la distille seule; elle est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions sont sans action sur le papier de tournesol. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge, et peut en être séparée sans altération par l'eau quand on l'ajoute avec précaution. La potasse et l'ammoniaque caustiques ne l'attaquent pas; la dissolution alcoolique de cette huile produit, avec le chlorure platinique, un précipité orange, et avec le chlorure mercurique un précipité blanc. Avec le nitrate argentique, on a obtenu une fois un précipité blanc, et une autre fois un précipité noir de sulfure argentique. L'acide nitrique la décompose, et la dissolution produit ensuite avec le chlorure barytique un précipité de sulfate barytique.

On peut extraire la même huile des graines de lepidium sativum et de lepidium campestre. Le dernier en donne beaucoup, mais difficilement, parce que l'eau dans la cornue devient mucilagineuse, visqueuse et épaisse pendant la distillation.

La racine et les graines de raphanus sativus produisent à la distillation une eau laiteuse dont on peut retirer, par la rectification, une petite quantité d'une huile incolore qui a la même saveur que le radis, mais qui n'en a pas l'odeur. Cette huile donne aussi un précipité jaune avec le chlorure platinique, un précipité blanc avec le chlorure mercurique et de l'acide sulfurique avec l'acide nitrique.

Les graines de brassica napus, cochlearia draba et cheirantus annuus produisent aussi des huiles essentielles semblables.

Résines. — Gaiac. — M. *Deville* (1) a trouvé que l'huile que M. *Sobrero* a obtenue par la distillation sèche du gaïac, et qu'il a appelée acide pyrogaïque (Rapport 1844, p. 349), constitue un des éléments de la résine. Il l'a désignée par *hydrure de gaïacyle*, par analogie au nom d'hydrure de salicyle pour l'acide spireux. Il a fait observer que la préparation de cette huile à l'état de pureté présente beaucoup de difficultés; mais il n'a point indiqué par quel moyen on l'obtenait pure. Dans cet état elle est, selon lui, incolore et inaltérable à l'air. Quand on l'expose simultanément à l'action de l'hydrate potassique et de l'air, elle parcourt toutes les différentes nuances de couleurs qu'éprouve la racine de gaïac, en commençant par le rose tendre et finissant par le vert foncé. L'huile que M. *Sobrero* a examinée n'était pas pure, et la formule qu'il a établie n'est pas exacte. La formule de cette huile est $C^{14}H^{16}O^{4}$; la densité de

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 247.

sa vapeur est 4,49 ; résultat qui s'accorde parfaitement avec cette formule.

D'après cela, M. *Deville* envisage le gaïac comme appartenant à la même classe de corps que le baume de Tolu.

BENJOIN. — M. E. *Kopp* (1) a publié des expériences sur le benjoin, et l'a analysé en vue de déterminer les proportions des différents éléments qui le composent.

Il l'a fait digérer à l'état de poudre avec une dissolution de carbonate sodique à 60° et en léger excès ; finalement, il a fait bouillir le mélange de manière à fondre la résine et à la réunir en une seule masse. Cette opération ayant été répétée trois fois avec des dissolutions nouvelles de carbonate sodique, il a décanté la liqueur, l'a neutralisée exactement avec de l'acide chlorhydrique pour précipiter et séparer la résine gamma, et l'a ensuite sursaturée par de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide benzoïque.

La résine a été soumise à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever l'alcali. Le résidu repris par l'éther lui a cédé une résine qui, par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, s'est précipitée sous la forme d'une poudre jaune-rougeâtre ; après cela, la résine alpha s'est déposée et a été traitée par l'eau bouillante pour enlever tout l'éther. La partie insoluble dans l'éther a été reprise par l'alcool, qui a laissé un résidu insoluble formé de matières étrangères, et qui a déposé la résine bêta par l'évaporation.

Le benjoin a fourni de cette manière :

Acide benzoïque	14,0	14,5
Résine alpha	52,0	48,0
— bêta.	25,0	28,0
— gamma.	3,0	3,5
Résine précipitée de l'éther.	0,8	0,5
Résidu insoluble	5,2	5,5

Les larmes blanches du benjoin se dissolvent entièrement dans l'éther et ne renferment par conséquent point de résine béta ; elles ne contiennent que 8 à 12 p. 100 d'acide benzoïque. La partie brune, au contraire, renferme 15 à 16 p. 100 d'acide benzoïque.

Les résines alpha et bêta se comportent de la même manière avec les réactifs chimiques, et produisent les mêmes produits de métamorphoses.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES DU BENJOIN. — A. *Par la distillation sèche.* Le benjoin produit à la distillation sèche de l'eau, puis un mé-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 226.

lange d'acide benzoïque avec un corps huileux qu'on peut séparer en traitant le mélange par une dissolution faible et tiède de carbonate sodique qui dissout l'acide. Le corps huileux possède toutes les propriétés et la composition de l'acide phénique (acide carbolique).

B. *Par l'acide sulfurique*. Le benjoin produit avec l'acide sulfurique : 1° un acide sulfurique copulé qui donne des sels solubles avec la chaux et la baryte ; 2° une résine d'un beau rouge, semblable à la rutiline, et 3° une résine brune.

C. *Par l'acide nitrique*. L'acide nitrique oxyde le benjoin en produisant une réaction très vive. Il faut cependant cohober plusieurs fois le produit de la distillation. Outre l'acide nitrique, il passe de l'acide benzoïque (nitro-benzoïque ?), de l'essence d'amandes amères, et de l'acide cyanhydrique. Le résidu dans la cornue est une masse visqueuse rouge-brun, que l'on mélange encore chaude avec trois à quatre fois son volume d'eau bouillante, qui en précipite une matière résineuse jaune. On filtre la dissolution bouillante. La partie insoluble est formée de deux résines, dont l'une est plus légère que l'eau et verdâtre, fond à 50°, et se laisse tirer en fils en 30°. L'autre résine est plus pesante que l'eau, brune et moins fusible. Elles sont toutes les deux des produits intermédiaires et donnent lieu à une nouvelle portion des corps solubles, quand on les traite par l'acide nitrique.

La dissolution filtrée est jaune foncé, et dépose pendant le refroidissement une poudre jaune volumineuse, qui ne présente pas trace de cristallisation.

L'eau-mère, après la décantation, renferme de l'acide nitro-picrique et encore une petite quantité de la même poudre jaune.

La poudre jaune est un mélange assez curieux. Quand on la dissout plusieurs fois de suite dans l'eau bouillante, et qu'on la laisse se déposer par le refroidissement, la poudre qui se dépose après chaque dissolution a une couleur plus pâle, et la matière colorante reste de plus en plus en dissolution dans la liqueur. Le précipité, qui se dépose après vingt dissolutions et précipitations successives, est une poudre blanche qui ne présente pas trace de cristallisation.

Cette poudre est un acide qui possède la même composition que l'acide benzoïque, et qui se convertit en acide benzoïque par la sublimation. Mais avant la sublimation il jouit de propriétés très différentes. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont très peu solubles, et quand on les mélange avec un acide puissant, l'acide organique se sépare, comme avant, toujours sous la forme d'une poudre amorphe. Il est à regretter que cet acide n'ait pas été mieux étudié ; car il est le produit le plus important de tout ce travail. La matière jaune qui l'accompagne est une combinaison qui contient les éléments de l'acide nitrique. Quand on essaie de su-

blimer l'acide avant d'avoir séparé cette combinaison, il finit par produire une faible explosion.

D. *Avec l'acide sulfurique et le chromate potassique* on obtient par la distillation de l'acide benzoïque et de l'essence d'amandes amères.

MYRRHE. — M. *Rieckoldt* (1) a analysé la myrrhe sous la direction de M. *Wackenroder*, et l'a trouvée composée de :

Résine	44,760
Gomme (arabine)	40,818
Huile volatile	2,183
Eau	1,475
Matières étrangères et cendres. .	7,512

RÉSINE DE MYRRHE. — Une dissolution alcoolique de myrrhe que l'on concentre à un certain point par la distillation dépose pendant le refroidissement une résine molle et demi-liquide à peu près comme la térébenthine. Cette résine est soluble dans l'éther et à peu près insoluble dans la potasse caustique. Elle communique à l'acide nitrique et à l'acide acétique une couleur rouge-violet.

Bien qu'il paraisse évident que cette résine soit une combinaison de la résine avec l'essence de myrrhe, elle a été analysée, et l'on a calculé la formule $C^{22}H^{30}O^{3}$.

La résine que l'alcool retenait en dissolution a été obtenue par l'évaporation ; elle a l'odeur de la myrrhe, fond entre 90° et 95°, et est soluble dans l'éther.

M. *Rieckholdt* a fait observer qu'elle ne pouvait pas être exempte d'huile essentielle ; malgré cela, il l'a analysée, et a calculé la formule $C^{24}H^{32}O^{5}$.

Cette résine a été ensuite exposée à une température de 168°, tant qu'elle se tuméfiait, ce qui a duré six heures ; pendant ce temps elle a dégagé une petite quantité d'une liqueur limpide fort acide, semblable à l'acide acétique (acide formique ?), et a laissé pour résidu une masse rouge-brun, transparente, brillante, inodore, insipide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble à froid dans la potasse et très peu soluble dans la potasse bouillante. Elle communiquait une couleur violette à l'acide nitrique froid, et se dissolvait dans l'acide sulfurique en lui communiquant une couleur brun rouge. Elle a fourni à l'analyse, C = 75,12 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	74,782	24	75,04
Hydrogène . . .	8,060	32	8,31
Oxygène	17,158	4	16,65

(1) Archiv der Pharm., XLI, 1.

Il est probable que ces nombres d'atomes ne sont pas exacts, puisque le calcul a donné 0,25 plus d'hydrogène que le calcul.

RÉSINE ICICA. — M. *Scribe* (1) a analysé, sous la direction de M. *Dumas*, une résine de la Guyane, qu'il a appelée résine icica, parce qu'on prétend qu'elle provient du genre icica, qui croît dans ce pays. Elle est jaune pâle, friable; son odeur est agréable, mais faible; elle ne produit pas d'huile essentielle par la distillation avec l'eau. Elle se dissout lentement dans l'alcool, et exige 15 parties d'alcool bouillant et 50 parties d'alcool froid pour se dissoudre complétement.

La dissolution alcoolique dépose pendant le refroidissement une résine cristallisée, qu'il a appelée *bréane*, parce qu'elle est identique avec la résine cristallisée d'élémi et celle de la résine de l'arbre à brai. On sait qu'il y a eu une discussion entre M. *Hess* et M. *H. Rose*, relativement à la composition de cette résine; M. *Scribe* l'a trouvée composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	83,86	84,12	80	84,06
Hydrogène .	11,86	11,87	140	11,76
Oxygène . .	4,26	4,01	3	4,21

de sorte qu'on pourrait la représenter par la formule 2 $C^{40}H^{64} + 3\dot{H}$. Quoique nous ne soyons pas suffisamment fondé pour admettre une composition rationnelle de cette nature, il est vrai cependant, d'après les recherches de M. *Rose*, que la composition de la résine d'élémi cristallisée change à chaque évaporation, comme si elle se combinait chaque fois avec de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions de l'eau. M. *Scribe* a fait observer que cette composition est aussi celle de la cholestérine.

Cette résine est parfaitement neutre, et ne se combine pas avec les alcalis. Elle se dissout dans 100 parties d'alcool froid; l'éther en dissout 0,23 de son poids. Elle fond à 157°; par le refroidissement elle se prend à 107° en masse amorphe, semblable à l'ambre. Soumise à la distillation sèche, elle donne, outre quelques produits empyreumatiques, une matière volatile amorphe. La bréane se dissout à froid dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge, et en est précipitée sans altération par l'eau. L'acide nitrique la décompose, et la convertit en un acide jaune; une portion de cet acide se dissout dans l'acide nitrique et peut en être précipitée par l'eau.

La dissolution alcoolique qui a déposé cette résine fournit par l'évaporation de nouveaux cristaux, qui sont un mélange de bréane avec une

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 166.

autre résine cristallisable, qu'il a appelée *icicane*. On sépare les premiers cristaux, qui sont un mélange, et l'on obtient ensuite l'icicane seule. Cette résine possède les mêmes propriétés que la résine précédente; mais elle en diffère par la composition; elle a fourni à l'analyse (C = 75,0, H = 12,5):

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	82,11	82,56	160	82,12
Hydrogène .	11,64	11,78	274	11,71
Oxygène . .	6,25	6,16	9	6,17

Ce résultat peut être interprété par la formule $2C^{40}H^{64}\dot{H}^{6} + 2C^{40}H^{6}\dot{H}^{3}$. Cette résine est la même que celle que M. *Boussingault* a trouvée combinée avec de la cire dans la cire de ceroxylon andicola.

Quand l'alcool ne dépose plus de cristaux, il retient encore une résine incristallisable, qui est composée de :

Carbone	77,98
Hydrogène	10,69
Oxygène	11,47

et qui possède par conséquent la même composition que la résine de la colophane.

CAOUTCHOUC. — LIQUIDE POUR LE DISSOUDRE. — M. *Boettger* (1) a indiqué le procédé suivant pour se procurer une dissolution de caoutchouc, propre à divers usages. On introduit de petits fragments de caoutchouc dans un flacon, de manière à le remplir aux deux tiers; on le recouvre de pétrole rectifié; on laisse macérer le caoutchouc pendant huit à dix jours; on décante ensuite le pétrole; on remplit le flacon avec un mélange de volumes égaux d'éther et de sulfide carbonique; puis on bouche le flacon; on l'agite fortement plusieurs fois par jour, et enfin on le met au repos. Quand le mélange s'est séparé en deux couches, on décante la couche supérieure, qui est un peu visqueuse, dans un autre flacon qu'on bouche bien. C'est ce liquide, qui est la dissolution de caoutchouc, qui peut servir à tous les usages qui demandent du caoutchouc dissous. Cette dissolution sèche rapidement, et laisse le caoutchouc après l'évaporation avec toutes ses propriétés. Elle est d'une grande utilité dans les laboratoires, soit pour faire des tubes de caoutchouc, soit pour réparer des tubes gâtés ou des ballons de caoutchouc, etc.

Sous la rubrique Essence de térébenthine, p. 367, j'ai mentionné un autre liquide pour dissoudre le caoutchouc.

(1) Materialien zu Vers. für phys. u. chem. Vorles., p. 90.

MATIÈRES COLORANTES. — FIXATION DES MATIÈRES COLORANTES SUR LES ÉTOFFES. — M. *Crum* (1) a exposé quelques considérations sur la fixation des matières colorantes sur les tissus. Il la compare à la condensation des gaz dans les pores du charbon, et à la précipitation des matières colorantes sur le charbon. Cette comparaison est peut-être fondée, mais elle ne rend point compte de la nature de la force qui est en activité dans ces opérations. Cette force est probablement la même que celle qui fait que des corps se dissolvent dans des véhicules avec lesquels ils ne forment pas de combinaisons chimiques. On comprend facilement que le charbon et d'autres corps solides, mais poreux, tels que la toile de fil ou de coton, puissent exercer cette force à un plus haut degré qu'un corps liquide, et, en vertu de cette force, fixer à leur surface ou dans leurs pores les matières qui étaient dissoutes, ce qui revient à dire que, si le corps solide était liquide, mais non soluble dans l'eau, il pourrait extraire de l'eau les matières qui y étaient dissoutes, ainsi que cela arrive souvent avec l'éther qu'on agite avec des dissolutions aqueuses ; mais ce qui est moins facile à comprendre, c'est que cette force, dont jouissent les corps poreux, surmonte souvent l'affinité chimique quand cette dernière n'est pas très grande ; ainsi elle précipite l'oxyde plombique de l'acétate plombique, l'alumine de l'acétate aluminique, et l'oxyde plombique de la combinaison soluble qu'il forme avec la chaux. Il y a encore quelques découvertes à faire avant d'arriver à la solution de cette énigme.

RÉDUCTION DES MATIÈRES COLORANTES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — Dans le Rapport 1844, p. 290, j'ai rendu compte d'un long travail de M. *Preisser* sur une foule de matières colorantes. Le procédé qu'il a employé consistait à précipiter les couleurs végétales sur de l'hydrate plombique ; mais ce qu'il appelait ainsi était $2Pb^3\ddot{N} + 3\dot{H}$, qui, par la décomposition avec l'hydrogène sulfuré, devait produire de l'acide nitrique dans la dissolution, ce dont il n'a pas dit un mot dans son Mémoire. Les résultats qu'il a obtenus étaient du reste intéressants, et décrits avec beaucoup de détails. Les nouvelles expériences que vient de faire M. *Arppe* (2) sur la carmine, en suivant les indications de M. *Preisser*, sont de nature à faire croire que les données de M. *Preisser* ne sont pas très exactes. M. *Arppe* a traité le rouge de coccus d'après les indications de M. *Preisser ;* mais il n'a point obtenu cette matière réduite cristallisable, qui, par l'oxydation à l'air, doit produire la carmine ; au lieu de cela, il a obtenu une liqueur rouge qui dégageait de l'oxyde nitrique pendant l'évaporation, et qui déposait des cristaux d'acide oxalique. L'oxyde plombique qu'il a obtenu en précipitant l'acétate plombique par la potasse caustique ne pré-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 220.
(2) Ibid., 101.

cipitait le rouge de coccus que sous l'influence de l'ébullition, et la couleur du précipité était bleue. En décomposant ce précipité par l'hydrogène sulfuré, la matière colorante ne se dissolvait point dans l'eau, mais restait combinée avec le sulfure plombique, et ne pouvait en être extraite ni par l'éther, ni par l'alcool, ni par l'alcali; les acides et le sulfure ammonique seuls en dissolvaient une petite quantité, et la dissolution dans le sulfure ammonique devenait bleue pendant l'évaporation, tandis qu'il se formait du sulfate ammonique.

M. *Elsner* (1) a trouvé que les couleurs qu'il a obtenues à l'état incolore, d'après les indications de M. *Preisser*, c'est-à dire en décomposant la combinaison plombique par l'hydrogène sulfuré, étaient des combinaisons de la matière colorante avec l'hydrogène sulfuré; car en les soumettant à la distillation, à l'abri de l'air, l'hydrogène sulfuré se dégageait, et pouvait être reconnu à l'odeur, tandis que la couleur se rétablissait dans le liquide contenu dans la cornue. Ces données nécessitent de nouvelles recherches, pour qu'on sache à quoi s'en tenir à l'égard des expériences de M. *Preisser*.

CHLOROPHYLLE DU LICHEN D'ISLANDE. — MM. *Schnedermann* et *Knop* (2) ont fait, à l'occasion de la préparation de l'acide cétrarique, page 303, quelques expériences sur la matière colorante verte du lichen d'Islande, et sont arrivés au même résultat que M. *Hofmann* à l'égard de la couleur verte de l'hypnum, page 236, savoir, qu'elle est différente de la chlorophylle ordinaire; ils lui ont donné en conséquence le nom de *tallochlore*. Pour l'obtenir, on fait bouillir le lichen, comme pour la préparation de l'acide lichestérique et de l'acide cétrarique avec de l'alcool concentré et un peu de carbonate potassique, on filtre, on sursature avec de l'acide chlorhydrique, puis on précipite la dissolution par l'eau, et l'on extrait l'acide lichestérique avec de l'alcool faible et bouillant, comme il a été dit plus haut. Le résidu se dissout dans l'éther, et produit une dissolution d'un beau vert. Quand on rapproche cette dissolution, par la distillation, à la moitié ou aux deux tiers de son volume, elle dépose tout l'acide cétrarique qu'elle contenait. On évapore ensuite la liqueur claire à siccité, on dissout le résidu dans l'alcool bouillant, et l'on ajoute de l'eau bouillante, de manière que la liqueur contienne 44 à 45 p. 100 d'alcool. L'acide lichestérique reste en dissolution. On traite le précipité encore une ou deux fois de la même manière pour enlever les dernières traces d'acide lichestérique. On redissout enfin le dernier précipité dans du pétrole rectifié bouillant, qui ne dissout pas l'acide cétrarique ni un corps brun, qui restent dans le résidu.

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 347.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 154.

La dissolution contient le tallochlore et la graisse ; on la mélange avec de l'eau, et on la soumet à la distillation tant que les vapeurs d'eau entraînent du pétrole. Ensuite, on expose le résidu à une température de 110° ou 120°, jusqu'à ce que l'odeur de pétrole ait disparu. Après le refroidissement, il est d'un vert noirâtre, et a la consistance de la cire.

On le redissout dans l'alcool, auquel il communique une couleur vert foncé, et l'on agite la dissolution avec de l'hydrate calcique, jusqu'à ce qu'elle soit presque entièrement décolorée. La graisse reste en dissolution. Après avoir lavé la combinaison calcique jaune-verdâtre avec de l'alcool, on la décompose par de l'acide chlorhydrique dilué qui sépare le tallochlore.

Au lieu de traiter la dissolution alcoolique par la chaux, on peut aussi la précipiter par l'eau de Goulard, faire bouillir le précipité avec de l'éther, et le décomposer ensuite par l'acide acétique. De cette manière, on obtient le tallochlore sous la forme d'une masse vert-foncé, friable, et facile à pulvériser. Il n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, comme la chlorophylle.

COMBINAISON DE LA MATIÈRE COLORANTE DE LA GAUDE ET D'OXYDE CUIVRIQUE. — M. *Lohage* (1) a trouvé que, lorsqu'on chauffe à 50° ou 60° de la gaude avec de l'eau dans une bassine de cuivre, qu'on mélange ensuite la dissolution filtrée avec une dissolution de sulfate cuivrique, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une couleur verte très foncée, et qu'on précipite l'oxyde cuivrique par de la potasse caustique, on obtient une couleur d'un beau vert stable qu'on peut sécher à 20° ou 30° (au lieu de gaude, on peut également bien employer le quercitron, le bois jaune, le fustet ou plusieurs autres matières colorantes végétales jaunes). En ajoutant de l'alun à la dissolution, ou bien en précipitant cette dernière par le carbonate potassique, on peut obtenir des nuances différentes. Ces couleurs résistent à la lumière solaire et à la chaleur de l'air ; mais elles s'altèrent sous l'influence d'une chaleur assez forte pour modifier les proportions d'eau que contient la combinaison cuivrique. Lorsqu'on fait usage, dans ce but, de matières colorantes jaunes qui renferment de l'acide tannique, il faut préalablement précipiter ce dernier par la gélatine, si l'on veut obtenir une belle couleur. Ces expériences ont été faites sous la direction de M. *Elsner*.

INDIGO. — TRICHLORANILINE. — M. *Hofmann* (2) a décrit plusieurs corps qui résultent de l'action du chlore sur les produits de métamorphoses de l'indigo. Il ne sera question ici que de ceux qui n'ont pas de propriétés basiques, les autres ayant déjà été mentionnés dans ce qui précède à l'occasion de ses expériences sur la chloraniline et la bromaniline

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 380.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 35.

Quand on prolonge l'action du chlore sur l'aniline ou sur la chloraniline, tant qu'elles dégagent de l'acide chlorhydrique, il se forme deux nouvelles combinaisons, l'acide chlorindopténique, et un nouveau corps que M. *Hofmann* a désigné par *trichloraniline*. Pour séparer ces corps, on soumet le mélange à la distillation avec une dissolution d'hydrate potassique qui retient l'acide, tandis que la trichloraniline se rend avec les vapeurs d'eau dans le récipient, où elle se condense en longues aiguilles qui nagent sur l'eau. Elle est assez volatile pour qu'il soit nécessaire de maintenir le récipient froid.

La trichloraniline est peu soluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne se combine ni avec les acides ni avec les bases. Elle est composée de $C^{12}H^{8}Gl^{6}$. M. *Hofmann* a montré dans un Mémoire postérieur (1) que le chlorindatmite de M. *Erdmann* n'est autre chose que la trichloraniline. M. *Erdmann* avait supposé que la perte à l'analyse était de l'oxygène, et n'avait pas eu l'idée que ce corps pouvait contenir du nitrogène. C'est effectivement ce que prouvent les résultats analytiques suivants :

	Chlorindatmite M. *Erdmann*.		Trichloraniline M. *Hofmann*.
Carbone. . . .	36,42		36,66
Hydrogène . . .	2,23		2,03
Chlore	53,58		54,09
Perte.	7,77	Nitrogène	7,22

Il résulte de cela que le chlorindoptène n'est qu'un mélange d'acide chlorindopténique (acide chlorophénisique de M. *Laurent*) et de trichloraniline.

Ce que nous venons de dire s'applique également au bromindoptène et au bromindatmite.

TRIBROMANILINE. — La tribromaniline a été précédemment préparée et décrite par M. *Fritzsche* sous le nom de bromaniloïde (Rapport 1843, p. 269).

On peut obtenir ces deux corps réunis sous forme de combinaison chimique. Quand on verse de l'eau de brome dans la dissolution d'un sel anilique, il se forme un précipité blanchâtre qui se dissout dans l'alcool bouillant, et s'en dépose en aiguilles par le refroidissement. La dissolution alcoolique a une teinte violette. La même combinaison se forme aussi par la réaction du brome sur le chloranile, qui est excessivement vive; on chasse ensuite le brome en excès par la distillation. Le résidu a une couleur violette, et se dépose de la dissolution alcoolique en prismes blancs faiblement rougeâtres. Cette combinaison est formée de 1 atome de tri-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 57.

chloraniline et 2 atomes de tribromaniline. M. *Hofmann* la représente par la formule

$$C^{12}\begin{matrix}H^{8}\\ Cl\\ Br^{2}\end{matrix}N,$$

et la désigne par chlorodibromaniline ou par amabrochlophénose, qui est une imitation de la nomenclature barbare de M. *Laurent*.

MATIÈRES PROPRES À CERTAINS VÉGÉTAUX. — CONSTITUTION DE LA SALICINE. — Dans le Rapport 1844, p. 295, j'ai mentionné la découverte remarquable de la décomposition de la salicine sous l'influence catalytique. Ces recherches ont été publiées (1) dans leur entier, et sont certainement un des travaux les plus remarquables que la chimie organique ait produits.

M. *Piria* a montré que la salicine est composée de sucre copulé avec un corps qui était inconnu auparavant, et qu'il a appelé *saligénine*. Ce nouveau corps, sans quitter sa place de copule, jouit de la propriété d'éprouver, par les réactifs chimiques, différentes métamorphoses exactement semblables à celles qu'il éprouve quand il est à l'état isolé. Le fait que les acides convertissent la salicine en salirétine et sucre a donné l'idée d'une composition de ce genre, et a déterminé M. *Piria* à examiner l'action que produirait sur la salicine la matière albumineuse des amandes, la synaptase, dans l'espérance que cette dernière entraînerait une séparation différente des éléments, analogue à celle qui a lieu entre l'amygdaline et la synaptase.

Il a préparé la synaptase exactement d'après les indications de *Robiquet* (Rapport 1839, p. 447, éd. s.). 50 p. de salicine ont été arrosées dans un flacon avec 200 p. d'eau, mélangées ensuite avec 3 p. de synaptase, et le flacon a été placé dans un bain dont la température ne devait pas s'élever au-delà de 40°. Au fur et à mesure que la salicine se dissout, elle est décomposée en saligénine et sucre, et comme la saligénine est peu soluble dans l'eau, elle se dépose en grande partie à l'état cristallisé. La salicine est entièrement détruite au bout de 10 à 12 heures ; alors on laisse refroidir et l'on décante la dissolution.

La liqueur retient encore de la saligénine en dissolution ; pour l'enlever, on l'agite avec un volume égal d'éther, et l'on répète cette opération une couple de fois avec de nouvel éther pour être sûr de la séparer complétement.

Cela posé, on chauffe la dissolution aqueuse pour en chasser l'éther et pour coaguler la synaptase, puis on filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance de sirop mince, qu'on abandonne à lui-même pen-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 35.

dant quelques jours. Pendant ce temps, le sucre de raisin cristallise et finit par convertir toute la masse en bouillie grenue épaisse, comme cela arrive ordinairement avec cette espèce de sucre. Le sucre se reconnaît facilement à ses propriétés, et entre autres au goût et à la propriété d'entrer en fermentation alcoolique avec du ferment.

On sépare la saligénine de la dissolution éthérée par la distillation, on ajoute le résidu aux cristaux qui s'étaient déposés pendant l'opération, et l'on soumet le tout à des cristallisations réitérées dans l'eau bouillante.

SALIGÉNINE. — La saligénine cristallise, par le refroidissement d'une dissolution saturée et bouillante, en tables rhomboïdales, douées de l'éclat de la nacre de perle et un peu grasses au toucher ; d'autres fois elle se dépose en petits rhomboèdres, ou bien aussi en petits faisceaux d'aiguilles très brillantes. La saligénine, qui cristallise par l'évaporation spontanée, forme une masse opaque. Elle fond à 100°, et se prend, par le refroidissement, à 82°, en masse cristalline. Elle se volatilise en faible quantité à 100°, et forme un sublimé lamelleux brillant et chatoyant ; elle se volatilise même à la température ordinaire dans le vide, sur l'acide sulfurique, et produit à la surface de l'acide sulfurique une coloration rouge. A une température un peu supérieure à 100°, elle dégage de l'eau qui entraîne un peu d'acide spireux, résultant de l'action de l'air contenu dans le vase où l'on opère. Entre 140° et 150°, elle se convertit peu à peu en salirétine.

La saligénine se dissout à 22° dans 15 p. d'eau, et se dissout presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. La dissolution est visqueuse et écume comme de l'eau de savon. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ce dernier, comme nous l'avons vu, l'extrait de la dissolution aqueuse.

La saligénine est parfaitement neutre et ne se combine ni avec les acides ni avec les bases ; mais elle se métamorphose de différentes manières sous leur influence. La dissolution aqueuse de saligénine ne produit pas de précipité dans les sels plombiques neutres ; mais elle produit dans l'acétate plombique basique un précipité qui ne présente jamais la même composition. Elle communique aux dissolutions des sels ferriques une couleur bleu-indigo foncé, qui disparaît sous l'influence de la chaleur, du chlore et des acides. Cette coloration ne se produit pas avec la dissolution alcoolique.

La saligénine brûle difficilement, de sorte qu'à l'analyse par la combustion il est absolument nécessaire d'avoir recours à l'action du gaz oxygène libre. L'analyse a fourni :

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone . . .	67,55	67,57	67,27	14	67,74
Hydrogène . .	6,68	6,54	6,25	16	6,45
Oxygène . . .	25,77	25,89	26,08	4	25,81

L'impossibilité de préparer une combinaison de saligénine avec des oxydes inorganiques a empêché de déterminer si les nombres d'atomes indiqués ci-dessus représentent 1 ou 2 atomes de saligénine ; mais ces nombres sont ceux qui s'accordent le mieux avec les métamorphoses que la saligénine éprouve dans sa combinaison avec le sucre, sous l'influence des corps halogènes.

M. *Piria* a fait observer que, dans cette supposition, elle est isomère avec l'huile essentielle de la résine de gaïac, l'hydrure de gaïacyle de M. *Deville*, p. 385.

MÉTAMORPHOSES DE LA SALIGÉNINE. — SALIRÉTINE. — A. *Par la chaleur.* Quand on expose la saligénine dans une cornue à 140° ou 150°, elle dégage de l'eau, perd de plus en plus la propriété de se prendre en masse cristalline par le refroidissement, et se convertit finalement en une masse claire, jaune d'ambre, qui reste transparente après la solidification. Cette masse est la salirétine. Pendant cette opération, la saligénine perd 15,39 p. 100 d'eau ; d'après le calcul, dans la supposition que cette eau correspond à 2 atomes, elle devrait en perdre 14,52 p. 100 ; mais comme l'action de l'air engendre toujours de l'acide spireux en faible quantité, cette différence s'explique facilement. D'après cela, la salirétine doit être composée de $C^{14}H^{16}O^{4} - 2\dot{H} = C^{14}H^{12}O^{2}$; elle est par conséquent isomère avec l'essence d'amandes amères et la benzoïne.

M. *Piria* a fait remarquer que ses anciennes analyses de salirétine ne s'accordent pas très bien avec cette formule ; ce qu'il attribue à ce qu'il n'a jamais maintenu la salicine assez longtemps à la température nécessaire pour qu'elle devînt transparente, de sorte que le corps qu'il a analysé contenait encore de la salicine. Toutefois il n'a pas non plus analysé la masse transparente qu'il a obtenue en dernier lieu, de manière à constater l'exactitude de la formule.

B. *Par le chlore.* Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de saligénine, elle se trouble et dépose un corps résineux liquide et jaune. Pour que l'action du chlore sur ce corps résineux soit plus complète, il convient d'opérer dans un flacon qu'on puisse boucher et agiter de temps en temps, afin que la résine vienne en suspension et soit plus accessible à l'action du chlore. Cette dernière produit une faible élévation de température et un dégagement d'acide chlorhydrique. A la fin de l'opération, il se forme un précipité cristallin incolore volumineux, et le corps liquide se convertit en masse cristalline orange. Le corps incolore est le produit principal, et le corps jaune est un mélange de celui-ci avec un corps oléagineux rouge.

Pour obtenir le corps incolore à l'état de pureté, M. *Piria* a trouvé que le meilleur moyen était de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et de le séparer de cette dissolution par la distillation ; pendant

cette opération, le corps huileux se décompose en produisant un dégagement d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. Une seule distillation ne suffit pas; il faut recommencer jusqu'à ce qu'on obtienne la chlorosaligénine presque incolore. Le petit résidu de matière colorante peut ensuite être enlevé en faisant fondre la saligénine dans de l'eau et en l'agitant dans de nouvelles portions d'eau, jusqu'à ce que l'eau n'en soit plus colorée en rouge.

La chlorosaligénine est une masse cristalline diaphane, dont l'odeur est désagréable et persistante. Elle produit un sublimé faible dans l'intérieur du flacon dans lequel on la conserve. Elle fond à 58° et se réduit en un liquide jaune, semblable à l'huile d'olive, et qui cristallise en se solidifiant. Le point d'ébullition constant de la chlorosaligénine est à 256°, température à laquelle elle passe à la distillation; mais vers la fin elle noircit et laisse un petit résidu de charbon. La vapeur de la chlorosaligénine se laisse allumer et brûle avec une flamme bordée de vert. Elle est presque insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante; mais elle se dissout bien dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Elle se dissout aussi dans l'ammoniaque, et s'en dépose en cristaux jaunes. Ses propriétés et la composition à laquelle elle a conduit par l'analyse, $= \dot{H} + C^{14}H^{4}Cl^{3}O$, prouvent qu'elle est identique avec l'acide trichlorophénique ou avec l'acide chlorophénisique de M. *Laurent*.

C. *Par des acides non oxydants.* L'acide sulfurique concentré dissout la saligénine et prend une couleur rouge. L'on n'a pas donné d'autres détails. Quand on la fait bouillir dans des acides étendus, elle se convertit en eau et salirétine. Pour savoir s'il se forme encore d'autres produits pendant cette opération, on a fait bouillir 6 grammes de saligénine dans de l'acide chlorhydrique, tant que la liqueur filtrée se troublait de nouveau par l'ébullition; et, après avoir évaporé la liqueur au bain-marie à siccité, il est resté 0,036 grammes d'une matière extractive déliquescente, d'une saveur fort amère, et dont la minime quantité prouvait suffisamment qu'elle ne pouvait être qu'un produit accessoire, engendré par l'action prolongée de l'acide et de l'air sur la salirétine.

D. *Par des acides oxydants.* (α) *L'acide nitrique* fort dissout la saligénine à l'aide de la chaleur avec dégagement d'oxyde nitrique et d'acide carbonique, et donne naissance à de l'acide nitropicrique. L'acide étendu prend à froid une couleur rouge, et dépose des gouttelettes d'un corps oléagineux rouge, dont l'eau en précipite davantage. La dissolution filtrée répand l'odeur de l'acide spireux, et produit, après avoir été saturé par du carbonate calcique, la réaction de l'acide spireux sur les sels ferriques. Si l'on distille la liqueur acide, l'eau qui passe à la distillation entraîne de l'acide spireux qui la rend laiteuse, et dépose de longues aiguilles jaunes, dont la quantité n'a pas été suffisante pour qu'on pût les exami-

ner. (β) *Avec l'acide sulfurique, l'hyperoxyde manganique et un peu d'eau*, elle donne seulement de l'acide carbonique et de l'acide formique sans trace d'acide spireux. (γ) *L'acide chromique, le bichromate potassique et l'oxyde argentique*, la convertissent en entier en acide spireux, sans qu'il se forme un autre produit accessoire que l'eau. La saligénine est $C^{14}H^{16}O^{4}$, et l'acide spireux hydraté est $C^{14}H^{12}O^{4} = C^{14}H^{10}O^{3} + \dot{H}$, de sorte que la réaction consiste à oxyder 4 at. d'hydrogène qui quittent la combinaison sous forme d'eau. L'oxyde mercurique est sans action sur la saligénine.

E. *Par le noir de platine à l'air.* La saligénine humectée avec un peu d'eau éprouve la même modification sous l'influence du noir de platine; elle absorbe de l'oxygène sans dégager d'acide carbonique, et se convertit en acide spireux.

F. *Par les alcalis fixes.* Une dissolution froide d'hydrate potassique n'exerce pas d'autre action sur la saligénine que de la retenir en dissolution quand on agite la liqueur avec de l'éther; mais si l'on sature l'alcali par un acide, alors l'éther en extrait la saligénine. Sous l'influence de l'ébullition, l'hydrate potassique convertit la saligénine en une résine qui reste combinée avec lui, et qu'on peut précipiter par un acide. Quand on fond la saligénine avec de l'hydrate potassique, elle prend d'abord une couleur foncée, et devient ensuite blanche en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène. Après l'opération, l'alcali est combiné avec de l'acide spirique, qu'on peut précipiter par les acides puissants.

G. *Par l'ammoniaque.* Au contact de l'air, l'ammoniaque produit avec la saligénine une dissolution verte, qui devient rose par les acides, et reprend sa couleur verte primitive, quand on sature l'acide par de l'ammoniaque. Sous l'influence de l'ébullition, la couleur verte disparaît, mais elle reparaît par le refroidissement. Il vaudrait bien la peine de poursuivre et d'approfondir ces intéressantes réactions.

SALICINE. — La salicine est composée de :

1 at. de sucre de canne. . . .	$= 12C + 20H + 10O$
1 at. de saligénine	$= 14C + 16H + 4O$
	$= 26C + 36H + 14O$

Bien que les anciennes analyses s'accordassent très bien avec cette formule, M. *Piria* a voulu constater l'exactitude de ce résultat important par deux nouvelles analyses :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	54,46	54,55	26	54,55
Hydrogène. . . .	6,31	6,31	36	6,29
Oxygène	39,23	39,14	14	39,16

Puisque, lorsque la salicine se décompose, le sucre de canne se convertit en sucre de raisin par l'action catalytique de la synaptase, il est très probable que c'est la formation du sucre de raisin qui détermine la décomposition : car, sous l'influence des acides, il y a aussi formation de sucre de raisin par la décomposition, exactement comme cela arrive avec le sucre de canne seul qu'on soumet à ce traitement.

MÉTAMORPHOSES DE LA SALICINE, CHLOROSALICINE. — La connaissance des faits que nous venons d'enregistrer a facilité considérablement l'étude des métamorphoses de la salicine, et a mis M. *Piria* à même d'envisager d'un point de vue plus exact plusieurs produits qu'il avait examinés précédemment (Rapport 1839, p. 478-493, éd. s.), et qui étaient des mélanges sans qu'il eût pu le soupçonner.

A. *Par le chlore.* Quand on fait passer un courant de chlore dans une bouillie formée de 4 p. d'eau et de 1 p. de salicine, cette dernière se dissout peu à peu et produit une dissolution jaune et acide. Sous l'influence prolongée du chlore, elle dépose un précipité cristallin nacré, dont le volume augmente jusqu'à ce que finalement elle forme une bouillie qui gêne le passage du chlore. Ce précipité est la *chlorosalicine.*

On l'exprime pour séparer la liqueur acide ; on le lave avec de l'eau froide ; on l'exprime derechef dans du papier joseph ; on le sèche, puis on le lave avec un peu d'éther pour enlever un corps résineux qui s'y trouve en petite quantité, et enfin on le dissout dans l'eau bouillante, qui dépose pendant le refroidissement des aiguilles blanches et soyeuses qui renferment de l'eau de cristallisation. La chlorosalicine n'a pas d'odeur, mais la saveur en est amère comme la salicine. Quand on la chauffe, elle fond, et se réduit en un liquide incolore, qui se décompose à une température supérieure en dégageant de l'acide chlorhydrique, et laissant un résidu de charbon.

La chlorosalicine, sous l'influence de la synaptase, se scinde avec la plus grande facilité en sucre et chlorosaligénine. Les acides dilués bouillants la convertissent en sucre de raisin et salirétine chlorée. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et le colore en rouge.

D'après l'analyse, la chlorosalicine est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	43,46	43,65	26	43,76
Hydrogène. . . .	6,09	6,20	34	5,89
Chlore	9,96	9.96	2	9,96
Oxygène.	40,49	40,19	14	40,39

c'est-à-dire de 1 at. de sucre . . . . $12C + 20H + 10O$
1 at. de chlorosaligénine. $14C + 14H + 4O + 2Cl$

$$26C + 34H + 14O + 2Cl$$

La chlorosaligénine, ayant été séparée du sucre par l'action de la synaptase, s'obtient à l'état de pureté de la même manière que la saligénine, et lui ressemble parfaitement. Elle cristallise en tables rhomboïdales incolores qui paraissent être isomorphes avec celles de saligénine ; elle se comporte avec l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus et les sels ferriques, exactement comme la saligénine; mais la dissolution dans l'acide sulfurique concentré est vert foncé, tandis que celle de saligénine est rouge.

Elle a fourni à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	52,81	52,68	14	53,16
Hydrogène .	4,64	4,64	14	4,43
Chlore. . .	22,34	22,34	2	22 15
Oxygène . .	20,21	20,88	4	20,26

$= C^{14} H^{14} Cl^{2} O^{4}$.

Bichlorosalicine. — Quand on délaie la chlorosalicine dans l'eau et qu'on l'expose de nouveau à l'action du chlore, la substitution de l'hydrogène par le chlore continue. On obtient un corps cristallin jaune et odorant dont on enlève la couleur et l'odeur en le traitant par l'éther, et qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser par le refroidissement. Ce corps a été désigné par *bichlorosalicine*. Il cristallise en longues aiguilles d'un blanc de neige, inodores, faiblement amères, et contenant 2 at. d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 100°. A une température supérieure il fond, et se prend par le refroidissement en masse transparente et vitreuse. Il se décompose par la distillation sèche, dégage de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, des gaz inflammables et une huile empyreumatique pesante, et laisse un résidu de charbon. L'eau acide contient en outre de l'acide spireux ou chlorospireux dont elle possède les réactions.

La bichlorosalicine est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther, et assez soluble dans l'alcool. Elle se dissout mieux dans les alcalis que dans l'eau, et en est précipitée par les acides.

La bichlorosalicine cristallisée est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	41,67	41,63	26	41,93
Hydrogène .	5,09	5,12	36	4.84
Chlore. . .	18,95	18,95	4	18,82
Oxygène . .	34,29	34,30	16	34,41

ou bien de 1 at. de sucre		12C + 20H + 10O
	1 at. de bichlorosaligénine .	14C + 12H + 4O + 4Cl
	2 at. d'eau.	4H + 2O
		26C + 36H + 16O + 4Cl

100 p. de bichlorosalicine ont perdu par la fusion 4,95 p. 100 d'eau ; en supposant qu'elle contienne 2 at. d'eau, le calcul conduit à 4,84 p. 100 d'eau.

Sous l'influence de la synaptase, la bichlorosalicine se scinde aussi en sucre et bichlorosaligénine ; mais la décomposition ne s'opère pas assez complétement pour qu'on ait pu obtenir la bichlorosaligénine à un degré de pureté suffisant pour la soumettre à l'analyse et l'étudier.

Trichlorosalicine. — La bichlorosalicine n'est pas décomposée dans l'eau froide par le chlore ; mais si l'on chauffe de manière à la dissoudre, une nouvelle substitution de chlore a lieu, et l'on obtient un autre corps que M. *Piria* a appelé *perchlorosalicine*, mais qui doit être appelé *trichlorosalicine*, d'après l'analogie avec le précédent. Dans cette opération, l'acide chlorhydrique qui se forme donnerait naissance à de la salirétine chlorée, si on ne le saturait pas à mesure par de la poudre grossière de marbre, car la température doit être maintenue à 80°. La trichlorosalicine se précipite à la longue en poudre cristalline jaune, qu'on délivre de la matière colorante par l'éther, et qu'on redissout dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise par le refroidissement. Les cristaux sont de petites aiguilles faiblement jaunâtres ; mais il est incertain si la couleur n'est pas due à une matière étrangère. Elle est inodore et a une saveur amère ; elle renferme aussi 2 at. ou 4,42 p. 100 d'eau de cristallisation qui s'échappent à 100°. A une température supérieure, elle fond, et plus tard encore elle se détruit ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool hydraté la dissout le mieux.

La trichlorosalicine a fourni à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	38,29	38,00	26	38,29
Hydrogène .	4,10	4,32	34	4,17
Chlore. . .	26,00	26,00	6	26,13
Oxygène . .	31,31	31,68	16	31,41

ce qui revient à 1 at. de sucre		12C + 20H + 10O
	1 at. de trichlorosaligénine.	14C + 10H + 4O + 6Cl
	2 at. d'eau	4H + 2O
		26C + 34H + 16O + 6Cl

La trichlorosalicine produit aussi des indices de décomposition bien prononcés par la synaptase ; cependant la décomposition est encore moins complète qu'avec la bichlorosalicine.

B. *Par l'acide nitrique.* L'acide nitrique concentré décompose vivement la salicine sous l'influence de la chaleur, et donne comme produit final un mélange d'acide nitrique et d'acide oxalique ; mais l'acide plus faible donne lieu à des produits intermédiaires, au nombre desquels se trouvent des acides nitriques copulés, qu'il a désignés par acide nitrosalicylique et acide anilotique, et qui doivent faire l'objet de recherches subséquentes. L'acide anilotique jouit de la propriété particulière de communiquer à la dissolution du chlorure ferrique une couleur rouge de sang.

Avec un acide encore plus faible, et sans le secours de la chaleur, la salicine produit un corps cristallisé qu'il a appelé *hélicine*, et qui contient du sucre copulé avec un produit de métamorphose de la saligénine.

HÉLICINE. — Quand on mélange 1 p. de salicine pulvérisée avec 10 p. d'acide nitrique dilué, de 1,165 D, et qu'on abandonne le mélange à lui-même dans un vase ouvert, la salicine se dissout peu à peu, et au bout de vingt-quatre heures, on a une dissolution jaune qui répand l'odeur de l'acide spireux. Peu de temps après, la liqueur commence à cristalliser, et, dans l'espace de quelques heures, elle est convertie en bouillie cristalline. La matière cristalline a été désignée par *hélicine*. Elle est souillée par de l'acide anilotique, dont on la débarrasse en l'agitant avec de l'éther, puis on la dissout dans l'eau bouillante, qui la dépose à l'état cristallisé. Dès qu'elle contient les moindres traces d'acide anilotique, le chlorure ferrique en colore la dissolution en rouge de sang. La quantité d'hélicine qu'on obtient dans cette opération équivaut aux deux tiers du poids de la salicine employée ; le reste a été détruit par l'acide nitrique, qui a donné naissance à du sucre et à de l'acide spireux, dont la liqueur répand l'odeur. Il ne se dégage, du reste, aucun produit gazeux, ni acide carbonique, ni oxyde nitrique.

L'hélicine cristallise en aiguilles fines et blanches réunies en faisceaux ; elle est parfaitement neutre et inodore ; mais elle a une saveur amère, faible, analogue à celle de la salicine. Elle contient de l'eau de cristallisation qui s'échappe à 100°. A 175°, elle fond et produit un liquide qui ressemble à l'huile d'olive, mais qui cristallise par le refroidissement. A une température un peu plus élevée, elle devient plus fluide et dégage de l'eau et de l'acide spireux ; si on la maintient longtemps à cette température, elle reste liquide après le refroidissement, mais se fige peu à peu en offrant l'aspect d'un corps résineux jaune. A une température supérieure, elle dégage de l'acide spireux et laisse un charbon brillant et boursouflé.

Elle se dissout dans 64 p. d'eau à 8°, mais elle est assez soluble dans l'eau bouillante pour que la dissolution se prenne en bouillie cristalline par le refroidissement. Elle se dissout encore mieux dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther.

L'hélicine fondue, qui est incristallisable, est insoluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante; elle se dissout à l'aide de l'ébullition dans l'acide chlorhydrique très dilué, en dégageant un peu d'acide spireux; mais l'hélicine qui cristallise pendant le refroidissement possède toutes ses propriétés primitives.

La dissolution aqueuse d'hélicine ne produit pas de réaction dans les sels terreux ni dans les sels métalliques, pas même dans le chlorure ferrique. La synaptase la décompose en sucre et acide spireux; ce dernier peut en être séparé par la distillation, et la liqueur filtrée dépose par l'évaporation du sucre de raisin cristallisé. Le but de la filtration est de séparer la synaptase coagulée.

L'hélicine cristallisée est composée de :

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone . .	52,33	52,40	52,34	52	52,44
Hydrogène .	5,95	6,09	6,04	70	5,88
Oxygène . .	41,72	41,51	41,62	31	41,68

Résultat qui correspond à

2 at. de sucre	$= 24C + 40H + 20O$
2 at. du corps $C^{14}H^{12}O^4$ . .	$= 28C + 24H + 8O$
3 at. d'eau	$= 6H + 3O$
	$= 52C + 70H + 31O$

Le corps $C^{14}H^{12}O^4$, qui est copulé avec le sucre, est isomère avec l'acide spireux hydraté, et M. *Piria*, qui n'a pas encore abandonné l'opinion erronée qui consiste à envisager l'acide spireux hydraté comme un hydracide, $= H + C^{14}H^{10}O^4$, considère l'hélicine comme une combinaison de sucre et d'hydrure de salicyle. Cette manière de voir est évidemment inexacte. La copule est un corps isomère avec l'acide spireux hydraté, et la décomposition que l'hélicine éprouve sous l'influence des agents chimiques est due à ce que le sucre de canne se convertit en sucre de raisin, et l'autre corps en acide spireux. Ce corps doit être désigné par un nom particulier, et pourrait être appelé *spiréine*, par analogie avec la benzoïne.

Deux atomes d'hélicine cristallisée renferment 3 at. d'eau, ou 4,54 p. 100, qui s'échappent à 100°.

MÉTAMORPHOSES DE L'HÉLICINE. — La potasse et la soude n'ont d'autre

action sur l'hélicine, à la température ordinaire, que de la rendre plus soluble; mais sous l'influence de l'ébullition, elles mettent du sucre en liberté et forment du spirite alcalin. La chaux, la baryte et l'ammoniaque produisent la même réaction, mais beaucoup plus lentement. Tous les acides dilués, même l'acide oxalique, l'acide tartrique et l'acide citrique, en dégagent de l'acide spireux par l'ébullition, et laissent du sucre de raisin en liberté dans la dissolution. Le ferment même, qui agit probablement comme la synaptase, produit un dégagement d'acide carbonique, de l'alcool et de l'acide spireux.

Quand on agite un mélange d'hélicine et d'eau dans un flacon rempli de chlore, tant que le chlore en est absorbé, on obtient une masse gélatineuse, qu'on exprime, qu'on lave ensuite avec un peu d'eau froide, et qu'on dissout dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en partie en aiguilles fines, en partie en gelée. Ces deux produits sont le même corps, mais contenant des proportions d'eau différentes. C'est la *chlorhélicine*. Ce corps est incolore, inodore, amer, insoluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Après avoir été séché entre 120° et 130°, il renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	49,02	26	49,06
Hydrogène . . .	4,90	30	4,72
Chlore	11,02	2	11,00
Oxygène. . . .	35,06	14	35,22

c'est-à-dire 1 at. de sucre. . . . . $12C + 20H + 10O$
1 at. de chlorospiréine . . $14C + 10H + 4O + 2Cl$

$$26C + 30H + 14O + 2Cl$$

La chlorospiréine est isomère avec l'acide chlorospireux hydraté, et la chlorhélicine est décomposée par la synaptase, les alcalis et les acides dilués de la même manière que l'hélicine, avec la seule différence qu'ils donnent lieu à de l'acide chlorospireux, $\dot{H} + C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{3}$, à la place d'acide spireux.

Le brome produit de la même manière de la *bromhélicine*, qui possède exactement les mêmes propriétés et la même composition que la chlorhélicine.

Quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution alcoolique d'hélicine, la liqueur s'échauffe, et il se forme un précipité pulvérulent blanc, analogue à l'amidon; pendant le refroidissement, il s'en dépose davantage. Après avoir été lavé avec de l'alcool et avec de l'eau, ce corps a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	48,80	26	48,98
Hydrogène . . .	5,09	30	4,71
Chlore	11,46	2	11,14
Oxygène . . .	34,65	14	35,17

Il renferme 4 atomes d'hydrogène de moins que la chlorosalicine, et ne possède plus aucune analogie de propriétés avec les précédents. Il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool. La synaptase, les alcalis et les acides sont sans action sur lui.

Hélicoïdine. — Lorsque, dans la préparation de l'hélicine, on emploie de l'acide nitrique plus dilué que celui qui a été cité plus haut, d'une densité de 1,09, par exemple, il se forme un autre corps qui cristallise cependant dans la même forme que l'hélicine. Il se forme plus lentement et ne cristallise souvent qu'après plusieurs jours. Il constitue une combinaison de 1 atome d'hélicine avec 1 atome de salicine. Cette composition s'accorde bien avec le résultat de l'analyse et avec la métamorphose qu'il éprouve sous l'influence catalytique, qui le convertit à la fois en sucre, acide spireux et saligénine. M. *Piria* l'a désigné par *hélicoïdine.*

Asparagine. — J'ai encore quelques résultats à ajouter aux observations importantes sur l'asparagine qui ont été mentionnées dans le Rapport précédent, p. 417, et qui ont été faites par M. *Piria*. La composition de l'asparagine, d'après l'analyse de M. *Liebig* (1), est $C^4H^8N^2O^3$. On a longtemps envisagé cette substance comme une amide. Si elle en est une réellement, elle doit être composée de $NH^2 + C^4H^4O^3$, formule qui est en même temps celle de l'amide de l'acide malique (ou de l'acide citrique). M. *Piria* n'a pas encore eu l'occasion de la préparer au moyen de l'acide malique.

L'acide aspartique, d'après M. *Liebig*, a pour formule $C^8H^{14}N^2O^8$. Si cet acide est hydraté, il doit être représenté par la formule $\dot{H} + C^4O^4O^4 + NH^2C^4H^4O^3$, c'est-à-dire qu'il renferme 1 atome d'acide malique et 1 atome de l'amide de l'acide malique, ou en d'autres mots de l'acide malamidique.

Il est vrai que les analyses de M. *Pelouze* et de M. *Boutron* ont conduit à des rapports d'atomes différents. M. *Pelouze* a trouvé dans l'aspartate argentique exactement 50 p. d'acide et 50 p. d'oxyde argentique. Le poids atomique de l'acide aspartique anhydre, d'après la formule indiquée plus haut, est 1550,86, tandis que le poids atomique de l'oxyde argentique est 1449,66. Cette expérience ne s'accorde par conséquent point de

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 142.

tout avec l'opinion de M. *Piria*, tandis qu'elle s'accorde parfaitement bien avec celle de M. *Pelouze*, d'après lequel l'acide anhydre est $C^8H^{12}N^2O^6$, et le poids atomique 1450,9. Une révision rigoureuse de la composition et de la capacité de saturation de l'acide aspartique est absolument nécessaire pour décider la question.

M. *Piria* a remarqué que l'asparagine et l'acide aspartique se décomposent très facilement au contact de l'acide nitreux, dégagent du gaz nitrogène, et se convertissent en acide malique. Mais il prétend que l'acide déliquescent que M. *Liebig* a obtenu en traitant l'asparagine et l'acide aspartique par l'acide chlorhydrique n'était autre chose que de l'acide aspartique, qui était déliquescent parce qu'il retenait quelques traces d'acide chlorhydrique.

M. *Piria* a répété les expériences qui ont été mentionnées dans le Rapport précédent, à l'aide desquelles il avait obtenu du succinate ammonique au moyen de l'asparagine, et il en a pleinement confirmé le résultat.

Il a en outre cité une expérience qui semble récuser complétement l'idée que l'asparagine soit l'amide de l'acide malique. Quand on chauffe de l'asparagine dans de l'acétate cuivrique de manière à faire bouillir, l'acide acétique en est chassé, et il se forme un précipité cristallin bleu-outremer. Ce précipité, d'après l'analyse de M. *Piria*, est composé de $\dot{C}u + C^8H^{14}N^2O^5$, et quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient de nouveau de l'asparagine non altérée. D'après cela, l'asparagine ne peut pas être l'amide de l'acide malique; mais elle doit être composée de $\dot{H} + C^8H^{14}N^2O^5$, dont l'eau est chassée par l'oxyde cuivrique pour former la combinaison bleue.

Olivile.— Dans le Rapport 1844, p. 299, j'ai enregistré quelques données de M. *A. Sobrero* sur l'olivile. Depuis lors il a publié un travail (1) plus détaillé, dont je donnerai ici un extrait.

Les oliviers sauvages, en Italie, exsudent des gouttes de résine qui forment sur le tronc des figures variées qui sont d'une couleur blanchâtre, quelquefois rouge ou brune, et qui souvent réunissent ces trois couleurs. Quand on chauffe fortement cette résine, elle répand une odeur agréable; aussi s'en sert-on en Italie pour parfumer les chambres, en la brûlant sur une pelle de fer chaude.

La résine native est un mélange de plusieurs résines, savoir : 1° d'une résine soluble dans l'éther : elle se dissout aussi dans l'alcool bouillant, mais elle s'en dépose presque complétement par le refroidissement; 2° d'une résine très peu soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool; 3° d'une matière insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais soluble dans l'eau; et 4° d'olivile.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 61.

Pour obtenir cette dernière, on réduit la résine en poudre fine, on l'épuise par l'éther, et l'on reprend la partie insoluble par de l'alcool bouillant de 0,833 D, qui la dissout en laissant la matière citée plus haut en troisième lieu. La dissolution alcoolique se prend par le refroidissement en masse cristalline ; ces cristaux sont l'olivile, qu'on exprime, qu'on lave avec un peu d'alcool froid, et qu'on fait ensuite cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant.

L'olivile cristallise en aiguilles incolores réunies en étoiles ; quand la dissolution est très concentrée et qu'elle contient encore beaucoup de résine, il se précipite en grains analogues à l'amidon. Les cristaux contiennent de l'eau combinée et la perdent entre 118° et 120° en fondant. L'olivile liquide ne se fige qu'à 70°, et forme une masse résineuse jaunâtre qui fond de nouveau à 70°, et qui est de l'olivile inaltéré ; quand on la redissout dans de l'alcool à 0,833 D, elle dépose par le refroidissement les cristaux hydratés primitifs ; mais la dissolution dans l'alcool anhydre dépose des cristaux anhydres. A l'état anhydre, l'olivile est fortement électrique. Il se décompose par la distillation sèche. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau chaude, et cristallise aussi en aiguilles groupées en étoiles par le refroidissement lent de cette dissolution. Lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse au-delà de 70°, l'olivile qui ne se dissout pas fond et se prend par le refroidissement en masse cristalline, s'il est pur. Il n'est du reste point altéré par l'ébullition dans l'eau, et cristallise ensuite sans la moindre altération. L'olivile se dissout dans l'alcool, dans l'esprit de bois, dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles. L'alcool bouillant le dissout presque en toutes proportions. Il est peu ou point soluble dans l'éther. L'olivile est parfaitement neutre ; mais il se dissout cependant beaucoup mieux dans de l'eau qui contient de l'alcali caustique, et en est précipité par un acide, de sorte qu'il se rapproche des corps électro-négatifs. La présence d'un acide dans l'eau ne rehausse point sa solubilité. L'olivile anhydre est composé de ($C = 75,0$ et $H = 12,5$) :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	63,16	63,21	14	63,15
Hydrogène .	7,09	6,64	18	6,79
Oxygène . .	29,75	30,15	5	30,06

$= C^{14}H^{18}O^{5}$. M. *Sobrero* a supposé dans son calcul, sans cause déterminée, un poids atomique deux fois plus élevé.

L'olivile qui a cristallisé dans l'eau contient 1 at. ou 6,33 p. 100 d'eau de cristallisation. Quand on l'expose dans le vide sur l'acide sulfurique, tant qu'il perd de son poids, il perd la moitié de l'eau qu'il contient, et devient $\dot{H} + 2C^{14}H^{18}O^{5}$. Cette eau s'échappe par la fusion.

L'olivile produit avec l'oxyde plombique une combinaison insoluble dans l'eau; mais il n'est pas facile d'obtenir cette combinaison d'une composition constante. M. *Sobrero* a obtenu un précipité blanc d'une composition constante en dissolvant plusieurs poids atomiques d'olivile dans l'eau, ajoutant 1 p. at. de nitrate plombique, et versant dans le mélange de l'ammoniaque caustique. Ce précipité séché à 130° était composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	34,39	34,40	14	34,34
Hydrogène .	3,39	3,69	18	3,68
Oxygène . .	16,61	16,30	5	16,34
Oxyde plomb.	45,61	45,61	1	45,61

$= \dot{P}b + C^{14}H^{18}O^{5}$.

MÉTAMORPHOSES DE L'OLIVILE. — A. *Par le chlore.* Le chlore gazeux produit dans une dissolution aqueuse d'olivile un précipité brun, peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool. Par l'action prolongée du chlore, le précipité est attaqué plus fortement, et dégage de l'acide carbonique. Le précipité renferme du chlore.

OLIVILRUTINE. — B. *Par l'acide sulfurique.* L'olivile se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et lui communique une couleur rouge de sang qui ne tarde pas à passer au noir; mais si l'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution aqueuse concentrée d'olivile, il s'y forme des flocons rouge-pâle, qui deviennent de plus en plus foncés quand on continue à ajouter de l'acide sulfurique, et qui, enfin, se redissolvent dans une certaine proportion d'acide sulfurique, et produisent une liqueur rouge de sang. L'eau en précipite de nouveau le corps rouge, que M. *Sobrero* a appelé *olivilrutine.*

Ce corps se dissout dans l'ammoniaque, et donne une dissolution d'une belle couleur violette. Il se dissout aussi dans l'alcool, et en est précipité par l'eau. La dissolution alcoolique précipite les sels plombiques et barytiques, ainsi que l'eau de Goulard mélangée avec un peu d'ammoniaque et l'acétate cuivrique. L'olivilrutine est composée de :

Carbone	68,50
Hydrogène	6,71
Oxygène	24,79

C. *Par l'acide chlorhydrique.* L'acide chlorhydrique fumant dissout l'olivile à froid, et prend une couleur verte faible; l'eau en précipite l'olivile inaltéré. Mais si l'on fait bouillir la dissolution dans l'acide, elle précipite peu à peu de l'olivilrutine.

L'olivile absorbe le gaz acide chlorhydrique, et devient liquide et vert si on a soin de le refroidir. Quand on chauffe cette combinaison à 100°,

elle devient rouge, et donne naissance à de l'olivilrutine, qui a la même composition que celle qu'on obtient avec l'acide sulfurique.

D. *Par l'acide nitrique.* L'acide nitrique communique une couleur jaune-rouge à une dissolution même très étendue d'olivile, et pour cela quelques gouttes d'acide dilué suffisent, de sorte que cet acide peut servir de réactif pour découvrir la présence de l'olivile. L'acide nitrique concentré attaque l'olivile très vivement. Quand on emploie un mélange de parties égales d'eau et d'acide nitrique, et qu'on opère dans un appareil distillatoire, la réaction est moins vive; il se dégage peu d'oxyde nitrique, mais les vapeurs d'eau entraînent de l'acide cyanhydrique. La couleur rouge disparaît, et il reste une dissolution d'acide oxalique dans la cornue. 100 p. d'olivile donnent de cette manière 3,6 p. d'acide cyanhydrique et 26 p. d'acide oxalique effleuri.

E. *Par l'acide chromique ou le bichromate potassique.* Lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de bichromate potassique et d'olivile, et qu'on fait bouillir le mélange quelques minutes, on obtient un précipité vert facile à laver.

Après avoir été séché à 130°, il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	44,90	28	45,37
Hydrogène . . .	4,33	36	4,86
Oxygène	29,27	13	28,10
Oxyde chromique .	21,50	1	21,67

Les nombres d'atomes élémentaires sur lesquels on a basé le calcul sont tout-à-fait inexacts ; ils supposent que la combinaison contient 0,53 p. 100 d'hydrogène de plus que l'analyse n'en a donné : or, une erreur pareille dans l'analyse est impossible. M. *Sobrero* suppose que $C^{28}H^{36}O^{10}$ (c'est-à-dire 2 at. d'olivile) s'est tout simplement emparé de 3 at. d'oxygène pour former le corps qui est combiné avec l'oxyde chromique. Il est évident que, dans cette opération, l'olivile non seulement absorbe de l'oxygène, mais aussi qu'il perd de l'hydrogène.

F. *Par des oxydes et des sels métalliques oxydants.* M. *Sobrero* a fait bouillir de l'hyperoxyde plombique dans une dissolution d'olivile; l'oxyde est devenu brun-pâle et léger, et en le décomposant dans l'alcool par l'hydrogène sulfuré, il a obtenu un corps résineux. La dissolution aqueuse d'olivile réduit le chlorure aurique et le nitrate argentique à l'état métallique. Il n'a pas examiné ce que devient l'olivile dans cette opération.

G. *Par la potasse caustique.* Quand on fait bouillir au contact de l'air une dissolution d'olivile dans l'hydrate potassique, elle devient successivement jaune, verte et brune. Les acides en précipitent un corps brun,

peu soluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps paraît être une résine fortement électro-négative.

H. *Par la chaleur*. Lorsqu'on chauffe l'olivile dans une cornue, il se tuméfie, donne de l'eau, entre ensuite en ébullition constante, et dégage de l'eau et une huile ; dès que le résidu noir dans la cornue recommence à se tuméfier, on arrête l'opération, ou l'on change de récipient.

ACIDE PYROLIVILIQUE. — Le corps huileux est un acide que M. *Sobrero* a appelé *acide pyrolivilique*. Pour le purifier, on le dissout dans l'éther, et l'on soumet la dissolution à la distillation dans une petite cornue, dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique ; l'éther distille le premier, puis l'eau, et quand il ne vient plus d'eau, on remplace le récipient par un récipient sec, et l'on continue la distillation à une température supérieure à 200°, à laquelle l'acide passe à la distillation.

Cet acide est un liquide huileux incolore, qui à l'odeur des clous de girofle et la saveur de l'essence de girofle. Sous l'influence de l'air, il jaunit d'abord, et devient ensuite rouge-brun. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, et lui communique la propriété de rougir le papier de tournesol. Il dissout le chlorure calcique fondu, et ne peut pas en être séparé par la distillation.

Voici les résultats qu'il a donnés à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	69,87	20	69,36
Hydrogène	7,32	26	7,51
Oxygène	22,81	5	23,13

$= C^{20}H^{26}O^5$. Cette formule est exactement aussi celle de l'acide eugénique ; mais l'acide pyrolivilique diffère de ce dernier en ce qu'il dissout le chlorure calcique, et par la facilité avec laquelle il se décompose à l'air quand il est combiné avec des bases en excès.

Lorsqu'on mélange la dissolution alcoolique de cet acide avec de l'eau de Goulard, à laquelle on ajoute un peu d'alcool, il se forme un précipité caillebotté qu'on peut laver avec de l'eau. Il est soluble dans l'alcool, et en est précipité de nouveau par l'eau. A 100°, il se ramollit, fond, devient transparent comme une résine, et conserve sa transparence après la solidification. On ne l'a pas toujours obtenu d'une composition identique.

Une portion de ce sel, qui s'était déposée d'une dissolution alcoolique, a été analysée :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	30,59	20	30,99
Hydrogène . . .	2,89	24	3,09
Oxygène	8,89	4	8,29
Oxyde plombique .	57,63	2	57,63

$= 2\dot{P}b + C^{20}H^{24}O^4$. L'acide huileux est par conséquent hydraté, $= \dot{H} + C^{20}H^{24}O^4$, et est engendré par 2 at. d'olivile, $C^{28}H^{36}O^{10}$, qui perdent 5 at. d'eau par la distillation, et laissent un résidu de 8 at. de carbone.

L'acide nitrique convertit l'acide pyrolivilique en une résine et en acide nitropicrique ; il réduit l'argent immédiatement à l'état métallique, quand on le mélange avec du nitrate argentique. La dissolution de cet acide, qui a été saturée par de l'hydrate potassique, se colore rapidement à l'air, et devient noire et complétement opaque.

CASCARILLINE. — M. *Duval* (1) a extrait de l'écorce de cascarille une matière amère cristallisable, qu'il a appelée *cascarilline*. Pour la préparer, on épuise l'écorce par l'eau ; on précipite la dissolution par l'acétate plombique ; on filtre ; on sépare le plomb dissous dans la liqueur par l'hydrogène sulfuré ; on évapore la dissolution jusqu'à un tiers de son volume ; on la traite enfin par du charbon animal, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée à un endroit chaud. Il se forme peu à peu à la surface une pellicule cristalline qu'on enlève après le refroidissement, quand elle a acquis plus de consistance, mais avant que le liquide soit devenu sirupeux. Cette matière se dépose quelquefois contre les parois du verre, et offre alors un aspect résineux. On sépare ensuite le liquide, et l'on traite le dépôt par de l'alcool à 78 p. 100. L'alcool dissout la matière colorante et la graisse ; après l'avoir décanté, on dissout le résidu dans de l'alcool de 90 p. 100 ; on ajoute un peu de charbon animal ; on filtre, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui se déposent doivent encore être lavés avec de l'alcool froid, et soumis ensuite à une nouvelle cristallisation par l'évaporation spontanée.

La cascarilline cristallise en aiguilles incolores ou en écailles hexagones. Elle est inodore, et laisse un arrière-goût amer. Par la fusion elle devient transparente, et se prend en masse résineuse par le refroidissement. Elle brûle sans laisser de résidu, et ne produit point d'ammoniaque par la distillation sèche avec l'hydrate potassique. Elle est parfaitement neutre, très peu soluble dans l'eau, et sa dissolution ne précipite aucun sel métallique, pas même l'eau de Goulard ; la potasse ne la trouble pas. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout dans l'acide sulfu-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 91.

rique, et lui communique une couleur rouge; une petite quantité d'eau en précipite une partie, et fait passer la liqueur au vert; quand on en ajoute davantage, elle se précipite entièrement, et la liqueur redevient incolore, mais le précipité est vert. L'ammoniaque lui communique une couleur jaune sans la dissoudre. L'acide chlorhydrique dissout la cascarilline, et donne une dissolution violette; un peu d'eau la rend bleue, et quand on en ajoute davantage, elle devient verte. Elle se dissout aussi dans l'acide nitrique, et produit une dissolution jaune, dans laquelle l'ammoniaque fait naître un précipité insoluble dans l'ammoniaque.

DIGITALINE. — La matière active contenue dans les feuilles de la digitale pourprée, qu'on a si longtemps cherché à séparer des autres éléments de la plante sans pouvoir réussir, a enfin, à ce qu'il paraît, été obtenue à l'état isolé, grâce à la découverte de M. *Homolle* (2), qu'elle peut être précipitée par l'acide tannique, et séparée de ce dernier par de l'oxyde plombique lévigé, avec lequel on délaie le précipité dans un peu d'eau. Malgré cela, l'opération nécessaire à la purification de cette substance est encore très compliquée. Voici la méthode indiquée par M. *Homolle :* on épuise avec de l'eau 1 kilogramme de poudre grossière de feuilles de digitale dans l'appareil de Robiquet; on mélange immédiatement la dissolution avec de l'eau de Goulard, et l'on sépare le précipité par le filtre, dans lequel reste la majeure partie de la matière colorante. Après cela, on ajoute à la liqueur du carbonate sodique tant qu'il se produit un précipité; on filtre; on précipite la chaux par l'oxalate ammonique et la magnésie par un mélange de phosphate sodique et d'ammoniaque, et l'on filtre de nouveau. La dissolution est actuellement d'un jaune brun pâle, un peu alcaline et excessivement amère. On la précipite alors par l'acide tannique en léger excès; on recueille le précipité sur un filtre, où on le lave avec un peu d'eau, et quand l'eau est égouttée, on le mélange avec la moitié de son poids d'oxyde plombique lévigé. Après cela, on fait égoutter la pâte molle sur du papier joseph; on la sèche à une douce chaleur, et quand elle est sèche, on la pulvérise, et on l'épuise avec de l'alcool concentré.

La dissolution alcoolique, ayant été évaporée à une douce chaleur, laisse une masse grenue jaunâtre, sur laquelle surnage une eau-mère peu abondante. On lave la masse avec de l'eau pour enlever les sels déliquescents (acétate potassique); puis on la sèche, et on la redissout dans l'alcool anhydre bouillant, auquel on ajoute du charbon animal, lavé préalablement avec de l'acide chlorhydrique, pour enlever la matière colorante. Après avoir fait bouillir le mélange quelque temps, on obtient par une nouvelle filtration une liqueur incolore, qu'on abandonne à l'évaporation

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 57.

spontanée. La digitaline se dépose en partie sur les parois du vase en pellicules diaphanes, et en partie au fond du vase en masse grenue jaunâtre.

Enfin on broie cette masse en poudre fine, qu'on fait macérer pendant vingt-quatre heures avec de l'éther; puis l'on porte le mélange à l'ébullition; on filtre, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Le résidu insoluble est la digitaline à un degré de pureté aussi parfait qu'on peut l'obtenir.

L'éther dépose de la digitaline en croûte blanche, qui paraît cristalline au microscope, un corps oléagineux verdâtre et une troisième substance, cristallisée en aiguilles déliées, qui est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

La digitaline est blanche, sans odeur et d'une saveur excessivement amère, mais qui ne se fait sentir que lentement. On l'obtient tantôt en masse poreuse, tantôt en forme de verrues, tantôt en petites écailles. L'eau qui en contient $\frac{1}{150000}$ a une amertume bien prononcée. La poussière de la digitale provoque de violents éternuments. Quand on la chauffe dans un tube, elle ne commence à jaunir qu'à 180°; à 200° elle devient brune, se ramollit, se tuméfie, et s'affaisse de nouveau à 220°. Après cette opération elle est moins amère, mais âcre et astringente. Elle brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de résidu; mais la place où elle se trouvait produit une réaction alcaline sur du papier de tournesol humide qu'on y pose. Par la distillation avec l'hydrate potassique elle dégage des vapeurs ammoniacales, de sorte qu'elle contient du nitrogène. Toutefois M. *Homolle* ne veut point encore décider cette question, ayant également obtenu des traces d'ammoniaque en traitant la salicine par la potasse.

La digitaline est parfaitement neutre. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que $\frac{1}{2000}$. L'eau bouillante en dissout à peu près $\frac{1}{1000}$. La dissolution aqueuse éprouve une modification par l'évaporation à l'aide de la chaleur, et laisse un résidu extractiforme. Elle est assez soluble dans l'alcool; une petite quantité d'alcool augmente sa solubilité dans l'eau. L'éther anhydre en dissout $\frac{8}{10000}$, et l'éther hydraté en dissout encore moins.

L'acide sulfurique concentré noircit sur-le-champ la digitaline, et donne une dissolution foncée qui, au bout de quelques jours, est rouge cramoisi en couche mince. L'eau communique une couleur verte à cette dissolution. La digitaline se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique concentré; au bout de quelques instants, l'acide prend une couleur vert-émeraude, et une heure plus tard, il dépose une poudre verte, qui devient vert-noirâtre à la longue. L'acide phosphorique communique à la digitaline une couleur verte sans la dissoudre. Elle se dissout dans l'acide nitrique en se décomposant; elle dégage de l'oxyde nitrique, et

produit une liqueur orange qui devient ensuite jaune d'or. L'acide acétique dissout la digitaline sans l'altérer. Les acides dilués, quels qu'ils soient, ne dissolvent pas la digitaline mieux que l'eau. L'hydrate potassique ne fait pas disparaître tout de suite la saveur amère de la digitaline; mais par l'évaporation l'amertume disparaît, et est remplacée par une saveur astringente. Un très grand nombre d'expériences physiologiques ont constaté que c'est la digitaline qui est la cause des effets médicinaux que produit la digitale.

M. *O. Henry* (1) a cherché à simplifier la préparation de la digitaline. Il se procure d'abord un extrait alcoolique de digitale, qu'il traite par un mélange de 1 partie d'acide acétique concentré et de 32 parties d'eau à + 40° ou 50°; il clarifie la liqueur acide par du charbon animal; il filtre, sature avec de l'ammoniaque, et précipite par une infusion de noix de galles. Il mélange ensuite le précipité avec le tiers de son poids d'oxyde plombique, et fait digérer la masse dans un volume double d'alcool de 0,833 D. L'alcool prend une couleur jaune verdâtre, qu'on enlève avec du charbon animal après avoir exprimé la masse; puis on évapore à siccité, et l'on traite le résidu par l'éther. Le résidu insoluble dans l'éther est la digitaline.

M. *Nativelle* (2) a proposé encore une autre méthode. Il extrait la combinaison d'acide tannique et de digitaline avec de l'eau ammoniacalisée; il ajoute beaucoup d'eau à la dissolution, précipite par une dissolution concentrée d'acétate plombique, filtre, précipite l'oxyde plombique par une dissolution de sulfate ammonique, filtre de nouveau, et sature la dissolution avec du sulfate ammonique solide. La digitaline se précipite en flocons blancs légers, qu'il décante avec la liqueur, pour les séparer du sel solide, et qu'il recueille sur un filtre. La digitaline qu'il obtient ainsi est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle a une saveur à la fois excessivement amère et âcre. Il paraît que M. *Nativelle* ne connaissait pas le procédé de M. *Homolle*. Quoi qu'il en soit, toutes ces réactions demandent à être mieux étudiées.

TANACÉTINE. — M. *Leroy* (3) a appliqué aux fleurs de tanaisie (*tanacetum vulgare*) le procédé de M. *Homolle* pour extraire la digitaline, et a réussi à en obtenir une matière particulière qui cristallise en verrues jaunâtres, inodores, amères, très solubles dans l'éther, un peu moins dans l'alcool et encore moins dans l'eau, qui en prend cependant la saveur amère. Elle est fusible, et se décompose à une température plus éle-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 460.
(2) Journ. de Chim. méd., février 1845, p. 63.
(3) Ibid., juillet 1845, p. 357.

vée, en répandant l'odeur des fleurs de mélilot. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et lui communique une couleur rouge-hyacinthe.

GRATIOLINE. — M. *E. Marchand* (1) a décrit une matière particulière qu'il a extraite de la gratiole (*gratiola officinalis*), et qu'il a appelée *gratioline*. Lorsqu'après avoir exprimé le suc de la gratiole on l'évapore presqu'à siccité, qu'on traite le résidu par l'alcool, qu'on évapore cette dissolution, et qu'on épuise le résidu par l'eau, il reste une matière résineuse, insoluble dans l'eau, que *Vauquelin* appelait matière résinoïde amère. M. *Marchand* dissout cette matière dans l'alcool, ajoute à la dissolution du sulfate ferrique, tant que l'acide tannique dissous bleuit la masse, puis agite le mélange avec de l'hydrate calcique pour précipiter l'acide sulfurique et le sel ferrique, ajoute un peu d'eau, et filtre (si cela est nécessaire, il traite la liqueur par le charbon animal pour la décolorer). Cela posé, il évapore à siccité sur de l'acide sulfurique, et reprend le résidu blanc par l'eau pour enlever les sels qui pourraient s'y trouver; l'eau dissout aussi une petite quantité de la matière amère. L'éther extrait aussi quelque chose du résidu, et la partie insoluble se réduit en un liquide qui forme une couche sirupeuse sous la couche d'éther. La dissolution éthérée ayant été décantée, il dissout la couche inférieure dans l'alcool, qui dépose pendant l'évaporation lente une masse verruqueuse blanche : cette masse est la gratioline.

Cette substance a une saveur très amère, qui est surtout très prononcée au fond de la gorge. Quand on la chauffe, elle fond, se tuméfie et se détruit en ne laissant qu'un résidu de cendres très faible après la combustion complète. Elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle lui communique cependant un goût très amer. L'alcool la dissout très bien, et augmente sa solubilité dans l'eau. Elle est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau, elle fond, et vient surnager à la surface sous forme de gouttes. L'acide sulfurique la dissout, et prend une couleur rouge pourpre; l'eau ne fait pas passer cette dissolution au vert, mais elle la trouble et la décolore. La dissolution de gratioline dans l'acide chlorhydrique est jaune, et celle dans l'acide nitrique est incolore. La potasse caustique lui communique d'abord une couleur vert-sale qui devient ensuite vert-jaunâtre, et finalement incolore. L'ammoniaque produit une coloration bleu-sale qui disparaît au bout de quelque temps. Elle ne se dissout dans aucun de ces alcalis. L'acide tannique précipite la gratioline de sa dissolution dans l'eau.

ACHILLÉINE. — M. *Zanon* (2) a extrait de l'achillée (*achillæa mille-*

(1) Journ. de Chim. méd., octobre 1845, p. 517.
(2) Mem. dell' Imp. R. Ist. Veneto di Sc. ed Arti, v, 11.

folium) une matière amère particulière qu'il a appelée *achilléine*. Pour l'obtenir on se procure une décoction concentrée de la plante en fleur; on sature l'acide libre par du lait de chaux; on décolore la liqueur par le charbon animal; l'on évapore ensuite à siccité; l'on épuise l'extrait sec par de l'alcool bouillant, et l'on distille la dissolution alcoolique en ayant soin de rajouter un peu d'eau vers la fin de la distillation. Le résidu dans la cornue est l'achilléine. Cette substance est une masse dure, jaune-brun, d'une odeur particulière, et d'une saveur amère qui n'est pas désagréable; elle s'humecte à l'air, se dissout facilement dans l'eau, et donne une liqueur jaune d'or parfaitement neutre. L'alcool anhydre ne la dissout pas à froid, mais bien à l'aide de l'ébullition; l'alcool hydraté ne la dissout pas même à froid. Elle est insoluble dans l'éther, mais une ou deux gouttes d'acide libre la rendent soluble. Le chlore la décolore. L'acide tannique, l'acétate plombique et les sels ferriques, ne produisent pas de réaction sur elle; mais si l'on mélange la dissolution d'achilléine avec de l'ammoniaque, elle dépose pendant l'évaporation un apothème floconneux. Il paraît qu'on l'emploie avec succès contre le frisson.

MATIÈRE CRISTALLISABLE DANS LA FOUGÈRE MALE. — M. *Luck* (1) a examiné la matière grenue que dépose l'extrait éthéré de racine de fougère mâle (*oleum filicis maris*) quand il a été conservé longtemps. Après avoir exprimé le dépôt, et l'avoir traité par un mélange d'alcool et d'éther pour enlever toute l'huile de fougère, on le dissout dans l'éther bouillant, qui le dépose en grains confus par le refroidissement. On l'obtient à l'état de pureté après une seconde cristallisation. Au microscope, ces grains paraissent être des lames rhomboïdales. Ils fondent à 160°, et se prennent en masse transparente par le refroidissement; par la distillation sèche, ils se décomposent. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool, et peu solubles dans l'éther. Cette substance est faiblement électronégative; aussi se dissout-elle dans de l'alcool ammoniacalisé, et en est-elle précipitée par les acides. Elle se dissout également dans le carbonate sodique; la combinaison sodique est soluble dans l'alcool, et produit un précipité plombique quand on mélange cette dissolution avec de l'acétate plombique.

M. *Luck* a analysé cette substance ainsi que la combinaison plombique, et la considère comme composée de $C^{60}H^{72}O^{20}$, saturant un at. de base.

La dissolution de la combinaison sodique qu'on expose à l'air y devient jaune-brun, et les acides en précipitent ensuite un corps jaune-brun composé de $C^{20}H^{22}O^{7}$. Quand ce corps se combine avec les bases, il fixe 1 at. d'eau, et donne naissance à 2 at. d'un acide formé de $C^{10}H^{12}O^{4}$. Le précipité plombique étant composé de $\dot{P}bC^{10}H^{12}O^{4}$.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 119.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE. — FERMENTATION AU MOYEN DE CORPS POREUX. — Dans le Rapport précédent, p. 432, j'ai mentionné les expériences de M. *Brendecke* sur la fermentation du sucre de raisin mélangé avec du bitartrate ammonique, par l'action de corps poreux ou pulvérulents, tels que la poussière de charbon, le soufre, etc., etc. En réponse (1) à l'objection qui lui a été faite, que le sucre de raisin, qui a été préparé au moyen de l'amidon, peut contenir une matière analogue à la protéine, qui peut donner naissance à du ferment, il a traité l'amidon successivement par l'alcool, la potasse, et un acide, pour enlever les dernières traces d'une matière semblable à la protéine, et a préparé ensuite du sucre de raisin, au moyen de cet amidon et d'acide sulfurique dilué. C'est le sucre de raisin qu'il a obtenu par cette opération qu'il a employé pour ses expériences sur la fermentation, dans lesquelles il remplaçait le ferment par de la poussière de charbon de sapin, ou par de la poussière de noir d'os. La liqueur est toujours entrée en pleine fermentation, et a produit du gaz acide carbonique et de l'alcool. Ces expériences sont assez remarquables, et méritent d'être répétées par d'autres chimistes.

Je ferai remarquer à cette occasion que j'ai fait quelques expériences semblables, d'après ses indications, au printemps de 1845, et que j'ai employé comme ferment du charbon de bouleau, sans avoir pu réussir à obtenir la moindre fermentation alcoolique ni avec le charbon, ni avec le noir de platine de M. *E. Davy*. Les flacons ont été abandonnés à eux-mêmes jusqu'à l'automne ; la dissolution avait moisi, et a fourni par l'évaporation le bitartrate ammonique avec la plus grande partie du sucre de raisin inaltéré. Une quantité notable s'était convertie en dextrine.

ÉTHERS AVEC CHLORURE STANNIQUE. — M. *Lévy* (2) a trouvé que le chlorure stannique produit des combinaisons cristallisables non seulement avec l'éther ordinaire, mais aussi avec les combinaisons de l'oxyde éthylique avec l'acide oxalique, l'acide benzoïque et l'acide acétique. Il a donné la description de deux de ces combinaisons.

Le chlorure stannique anhydre se combine avec l'éther anhydre, quand on les met en contact, et cristallise avec lui en tables rhomboïdales brillantes qui peuvent sublimer. Cette combinaison est soluble dans l'éther, mais l'eau la décompose et en sépare l'éther. Elle est composée de 63,65 de chlorure stannique, et 36,35 p. 100 d'éther $= SnCl^2 + 2C^4H^{10}O$ (comp. Rapport 1842, p. 281).

La combinaison avec l'oxalate éthylique s'obtient en versant le chlorure stannique goutte à goutte dans l'éther oxalique. Elle cristallise en petites

(1) Archiv. der Pharm., XLIII, 133.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 146.



aiguilles groupées en étoiles, qui renferment 63,96 p. de chlorure stannique, et 35,04 p. d'éther oxalique = $SnGl^2 + C^4H^{10}O^4\dddot{G}$; l'eau et même l'humidité de l'air en séparent l'éther oxalique.

CHLORURE ÉTHYLIQUE. — M. *J. Pierre* (1), à l'occasion de ses expériences sur la dilatation des liquides, dont il a été question plus haut, a déterminé avec une grande exactitude certaines propriétés des combinaisons de l'éthyle avec les corps halogènes.

Pour la pesanteur spécifique du chlorure éthylique à 0°, il a trouvé 0,92133, qui est la moyenne de quatre expériences, dont les résultats étaient très rapprochés. Il bout à + 11° sous la pression de 0m,758. A — 31°,63, il est encore parfaitement liquide et très fluide.

BROMURE ÉTHYLIQUE. — La pesanteur spécifique du bromure éthylique à 0° est 1,4329, nombre qui est la moyenne de deux pesées qui ne différaient que dans le cinquième chiffre. Il bout à + 40°,7 sous la pression de 0m,757. Quand on le distille, il arrive que la température monte jusqu'à 50° ou au-dessus sans qu'il entre en ébullition; mais, dès que l'ébullition commence, la température tombe à 40°,7, et y reste stationnaire jusqu'à la fin de la distillation. Il est encore très fluide à — 31°,7.

IODURE ÉTHYLIQUE. — La moyenne de deux expériences qui s'accordaient bien a conduit à 1,97546, pour la pesanteur spécifique de l'iodure éthylique. L'odeur de cette combinaison a quelque analogie avec celle du sulfide carbonique. L'iodure éthylique bout à + 70° sous la pression de 0m,7517. Il jaunit à la longue sous l'influence de l'air, quand on ne le conserve pas dans des flacons remplis et bouchant bien.

SULFITE ÉTHYLIQUE. — MM. *Ébelmen* et *Bouquet* (2) ont réussi à préparer le sulfite éthylique. Pour l'obtenir, on verse de l'alcool anhydre sur du chlorure sulfurique qui s'échauffe et précipite du soufre. Quand on a ajouté une quantité d'alcool suffisante pour décomposer tout le chlorure sulfurique, on soumet le mélange à la distillation. A 80°, il passe de l'alcool et de l'acide chlorhydrique; le point d'ébullition s'élève peu à peu, et quand il est arrivé à 150°, on change de récipient, et l'on continue la distillation. Le point d'ébullition s'élève encore jusqu'à 170°, et il ne reste finalement que du soufre dans la cornue.

Une couple de distillations successives suffisent pour purifier complétement le produit de la distillation, qui est un liquide éthéré, incolore, transparent, dont l'odeur est éthérée et rappelle la menthe, et dont la saveur est fraîche d'abord et ensuite sulfureuse. Ce liquide est le sulfite éthylique; pes. sp. = 1,085 à 16°; point d'ébullition + 160°; densité de la vapeur 4,77 d'après l'expérience, et 4,76 d'après le calcul. Il se

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 362.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxvi, 256.



mélange avec l'eau dans toutes les proportions ; l'eau le précipite au premier moment de sa dissolution alcoolique, mais ensuite elle le dissout de nouveau et le décompose à la longue en acide sulfureux et alcool. Quand on le conserve dans un flacon humide, il éprouve la même altération tant que l'humidité est suffisante. Il est composé de $C^4H^{10}O + \ddot{S}$.

NITRITE ÉTHYLIQUE. — M. *Gerhardt* (1) a trouvé que lorsque la brucine se décompose sous l'influence de l'acide nitrique et se convertit en un corps rouge, le gaz qui se dégage entraîne avec lui du nitrite éthylique. Il n'a point étudié ni analysé ce produit ; il s'est borné à conclure de la composition du corps brun qui reste, que le produit volatil est du nitrite éthylique, dont il possède l'odeur, selon lui. M. *Liebig* (2) a répété l'expérience de M. *Gerhardt*, et a trouvé que le gaz oxyde nitrique est accompagné, dans cette opération, d'un corps volatil, qu'on peut condenser, mais qui n'est pas du nitrite éthylique ; car ce dernier est plus léger que l'eau et bout à + 16°,5, tandis que ce produit volatil est huileux, plus pesant que l'acide nitrique dilué, et bout à 75° ou 77°. De nouvelles expériences auront à décider lequel des deux a raison.

PHOSPHITE ÉTHYLIQUE. — M. *Würtz* (3) a découvert le biphosphite éthylique. Pour le préparer, on verse du surchlorure phosphorique dans de l'alcool de 0,833D, qui décompose vivement le chlorure. Il se forme du chlorure éthylique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux et du biphosphite éthylique. On sépare le premier par l'évaporation à une douce chaleur, et l'on achève de concentrer dans le vide. L'on mélange ensuite le résidu avec de l'eau, on le sature par du carbonate barytique qui précipite du phosphite barytique, et l'on obtient une dissolution de phosphite éthylico-barytique, qu'on fait évaporer dans le vide, où elle se réduit en masse saline blanche. Il n'a pas séparé le biphosphite éthylique de cette combinaison. Quand on chauffe ce sel, il dégage des gaz inflammables, qui contiennent entre autres de l'hydrogène phosphoré, et laisse pour résidu du phosphate barytique. Cette combinaison est soluble dans l'alcool et dans l'eau. La dissolution aqueuse se décompose à la longue, précipite du phosphite barytique et met de l'alcool en liberté dans la liqueur.

Lorsqu'on sature la liqueur acide par du carbonate plombique, on obtient, après l'évaporation dans le vide, des lames brillantes, grasses au toucher, et qui sont solubles dans l'alcool et dans l'eau.

ÉTHER CYANIQUE. — MM. *Woehler* (4) et *Liebig* ont trouvé que lors-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 11.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 94.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 133.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 370.

qu'on sature de l'alcool ou de l'éther par la vapeur de l'acide cyanique hydraté, il se forme, outre la combinaison qu'on a désignée par éther cyanurique, et qui se dépose en cristaux dans la dissolution, un autre corps qui reste en dissolution. Ce dernier cristallise par l'évaporation en grandes lames ou tables transparentes, qui sont très fusibles, très volatiles, et très solubles dans l'alcool et l'éther. La composition de ce corps correspond à la formule $C^4H^{10}O + Cy + 2\dot{H}$. Mais comme les combinaisons éthyliques hydratées ne sont que des exceptions rares, l'on a tout lieu de croire que l'eau n'y est pas contenue sous la forme d'eau, ainsi que M. *Woehler* l'a prouvé à l'égard de l'éther cyanique. D'après cela, ce corps devrait être représenté par $C^4H^{10}O + C^2H^4N^2O^3$, et si l'acide qu'il contient n'est pas un acide à radical ternaire, il pourrait être une combinaison de carbonate éthylique avec une amide de l'acide carbonique, de même que l'oxaméthane est une combinaison d'oxalate d'éthylique et d'oxamide. Nous verrons plus bas qu'il existe une combinaison de ce genre; il s'agit seulement de savoir si les propriétés chimiques qu'ils possèdent sont les mêmes.

Le corps éthéré, qui cristallise immédiatement dans la préparation du corps précédent, a été considéré comme une combinaison de 1 atome d'oxyde éthylique avec 2 atomes d'acide cyanurique et de 2 atomes d'eau. M. *Woehler* (1) a prouvé que cette manière de voir est inexacte, que l'eau qu'on supposait dans cette combinaison fait partie de l'acide même, et que l'éther est composé de $C^4H^{10}O + C^4H^6N^4O^5$.

Quand on arrose ce corps cristallisé avec de l'eau de baryte, dans un flacon qu'on bouche ensuite, il se dissout peu à peu, et la dissolution dépose au bout de quelques jours des cristaux verruqueux. La dissolution contient de l'alcool nouvellement formé. D'après la composition de ces cristaux, on pourrait les envisager comme une combinaison de bicyanate barytique avec 3 atomes d'eau de cristallisation; mais ce sel possède une réaction alcaline, et ne produit pas de précipité de cyanate plombique ou de cyanate argentique, quand on le mélange avec de l'acétate plombique ou avec du nitrate argentique. Il est donc évident qu'il ne renferme pas d'acide cyanique. Par la distillation sèche, il donne un sublimé de carbonate ammoniacal neutre, $NH^3\ddot{C}$, et laisse un résidu de cyanate barytique neutre, sans donner lieu à d'autres produits. Il n'est pas très soluble dans l'eau, et quand on fait bouillir cette dissolution, elle dépose du carbonate barytique, dégage de l'acide carbonique et renferme ensuite de l'urée, qui résulte de ce que $C^4H^6N^4O^5$ s'est emparé de 1 atome d'eau et a donné lieu à 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'urée $= NH^3 + C^2H^2N^2O^2$.

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 31.

Ce sel produit aussi du carbonate barytique et de l'urée quand on le fait macérer dans du carbonate ammonique.

Si au contraire on le fait macérer dans du sulfate sodique, on obtient du sulfate barytique, et l'acide se porte sur la soude sans se décomposer. Ce sel a aussi une réaction alcaline, et ne précipite ni les sels barytiques ni les sels plombiques. Il ne supporte pas l'évaporation, mais on peut l'obtenir à l'état solide en le précipitant par l'alcool.

On ne peut pas obtenir le nouvel acide à l'état isolé ou à l'état hydraté, parce que dès qu'il est séparé d'une base il se combine avec un atome d'eau et se scinde instantanément en 2 atomes d'acide carbonique qui s'échappent avec effervescence et 1 atome d'urée. Pendant cette décomposition, on n'aperçoit pas la plus légère odeur d'acide cyanique.

Il n'est pas possible pour le moment de se faire une idée de la véritable composition rationnelle de cet acide, et nous devrons probablement attendre la découverte d'un autre acide de ce genre qui nous fournira la clef de l'énigme. Les nombres des atomes s'accordent, à la vérité, avec certaines formules, telles que $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{y} + \mathrm{N\bar{H}^3\ddot{C}^2}$, ou $2\dot{\mathrm{C}} + \mathrm{N\bar{H}^3Cy}$, ou bien encore $\mathrm{C^2H^2N^2O^3} + \mathrm{N\bar{H}^2\ddot{C}}$, qui représente 1 atome de l'acide supposé dans l'éther précédent, copulé avec 1 atome d'oxamide; cette dernière est celle qui présente le moins d'invraisemblance; mais elle n'est cependant pas admissible, parce qu'il ne se forme pas d'acide oxalique par la décomposition de ce corps.

FORMIATE ÉTHYLIQUE. — M. *Pierre* (1) a indiqué comme la meilleure manière de préparer le formiate éthylique d'employer 7 p. de formiate sodique anhydre, 6 p. d'alcool de 90 p. 100, et d'ajouter par petites portions dans la cornue 10 p. d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe fortement, de sorte qu'une partie de l'éther distille. Il vaut mieux laisser refroidir à chaque nouvelle addition d'acide, et utiliser ensuite la chaleur produite par la dernière addition pour commencer la distillation à l'aide d'une chaleur bien ménagée, parce qu'il se forme facilement des soubresauts qui projettent une partie de la masse hors de la cornue. A la fin de la distillation, la masse écume, monte beaucoup et brunit de plus en plus. On mélange le produit de la distillation par petites portions avec du lait de chaux, en ayant soin que la masse ne s'échauffe pas; il convient pour cela de placer le vase qui contient le lait de chaux dans un mélange d'eau et de glace. On ajoute ensuite des morceaux de chlorure calcique, et on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures. La liqueur se sépare en trois couches : la couche supérieure est de l'éther presque pur, la couche inférieure est la dissolution de chlorure calcique dans l'eau, et contenant en outre de l'alcool, du formiate calcique et de l'hydrate cal-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 380.

cique, et la couche intermédiaire est un mélange. La couche d'éther ayant été séparée, on soumet l'éther à une nouvelle distillation à une température inférieure à 70°, et l'on rectifie le produit de la distillation sur un mélange d'hydrate calcique avec un peu de magnésie caustique et anhydre.

La pesanteur spécifique de l'éther formique à 0° est 0,93565 ; il bout à 52°,9 sous la pression de 0m,752, et conserve toute sa fluidité à — 32°,43. Pour s'assurer de l'identité de cet éther avec le formiate éthylique, il a été analysé et a conduit à la formule $C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$. Il est à regretter que ces données ne soient pas comparables, sans nouveaux calculs, avec celles de M. *Kopp*, citées p. 24.

FORMIATE ÉTHYLIQUE ET CHLORE. — M. *Cloëz* (1) a exposé le formiate éthylique à l'action simultanée du chlore et de la lumière solaire, jusqu'à ce que tout l'hydrogène fût remplacé par du chlore.

Le produit qu'il a analysé l'a conduit à la formule $C^6Cl^{12}O^4$, le formiate éthylique étant $C^6H^{12}O^4$. C'est un liquide incolore, d'une odeur suffocante et d'une saveur désagréable, qui devient ensuite très acide. La pesanteur spécifique en est 1,705 à + 20°; il bout à 200°. Sous l'influence de l'eau, et même de l'humidité de l'air, il se décompose et donne naissance à de l'acide trichloroxalique, de l'acide chlorhydrique, et de l'acide carbonique. Le gaz ammoniac sec en excès le décompose en gaz acichloride carbonique ($\ddot{C} + CGl^2$) et en un autre corps cristallisé, que M. *Cloëz* appelle *chloracétamide*, c'est-à-dire l'amide de l'acide trichloroxalique, que M. *Cloëz* a découvert, analysé et décrit. Je n'entrerai pas maintenant dans plus de détails sur ce sujet, parce que j'aurai l'occasion d'y revenir quand je rendrai compte des expériences de M. *Malaguti*.

Quand on cherche à expliquer ces métamorphoses, sans entrer dans les vues de la théorie métaleptique, on ne tarde pas à apercevoir que le corps liquide est formé d'acide trichloroxalique anhydre et d'un acichloride carbonique qui, d'après les nombres d'atomes indiqués par M. *Cloëz*, ne peut pas être la combinaison ordinaire. Si l'on double le nombre d'atomes renfermé dans la formule de M. *Cloëz*, c'est-à-dire en admettant la formule $C^{12}Cl^{24}O^8$, on a :

2 at. $\dddot{G} + GGl^3$ (acide trichloroxalique). .	=	$8C + 12Cl + 6O$
1 at. $\ddot{C} + 3CGl^2$ (acitrichloride carbonique).	=	$4C + 12Cl + 2O$
	=	$12C + 24Cl + 8O$

Le triacichloride carbonique existe, comme l'on sait, à l'état isolé (Rapport 1840, p. 290). D'après cela, la réaction de l'ammoniaque est facile à

(1) L'Institut, n° 602, p. 246.

expliquer. La formation de 2 at. de l'amide de l'acide trichloroxalique est accompagnée de celle de 2 at. d'eau et de 2 équivalents d'amidogène; 2 at. de $\ddot{C} + 3\text{Gl}^2$ et 2 at. d'eau donnent naissance à 2 at. de $\ddot{C} + \text{CGl}^2$ et à 2 équivalents d'acide chlorhydrique, d'où il résulte que 1 at. de la combinaison 2 $(\dddot{G} + \text{GGl}^3) + (\ddot{C} + 3\text{Gl}^2)$ produit 2 at. de l'amide de l'acide trichloroxalique, 2 at. d'acichloride carbonique et 2 équivalents d'acide chlorhydrique.

Acétate éthylique. — Pour préparer de bon éther acétique, M. *Winckler* (1) recommande de distiller 81 1/2 p. d'acétate sodique anhydre avec 40 p. d'alcool à 80 p. 100 et 32 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que 52 p. aient passé à la distillation, de cohober le produit dans la cornue, de l'agiter convenablement avec le résidu pour faciliter la réaction, et de distiller de nouveau 52 parties. On agite alors le produit avec un peu d'hydrate calcique sec, on le fait digérer ensuite pendant vingt-quatre heures sur du carbonate potassique bien séché, et on le soumet à une nouvelle distillation, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 56°,5. On obtient de cette manière 40 parties d'éther, dont la pesanteur spécifique est 0,876 à + 10°. En agitant 10 vol. de cet éther avec 10 vol. d'eau, l'on a, après la séparation des deux couches, 13 vol. d'eau éthérée, et au-dessus 7 vol. d'éther combiné avec autant d'eau qu'il peut dissoudre.

Caprylate éthylique. — M. *Fehling* (2) a étudié le caprylate éthylique. Pour le préparer, on dissout 1 p. d'acide dans 1 p. d'alcool, et l'on y ajoute 1/2 p. d'acide sulfurique concentré; la liqueur se trouble immédiatement, et l'éther se sépare quelques minutes plus tard. On n'a plus qu'à le laver avec de l'eau et à le sécher sur le chlorure calcique.

Il est incolore et très fluide; l'odeur en est agréable et rappelle l'ananas; pes. sp. 0,8738 à 15°; point d'ébullition + 214°; densité de la vapeur 6,10 par l'expérience et 5,937 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes. Il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. L'analyse a conduit à la formule $C^4H^{10}O + C^{16}H^{30}O^3$.

Caproate éthylique. — M. *Fehling* (3) a également étudié le caproate éthylique. On l'obtient de la même manière que le précédent; mais il faut chauffer le mélange avant que l'éther se sépare. Il ressemble au précédent et a une odeur d'ananas qui n'est cependant pas très agréable. Pes. sp. 0,882 à 18°; point d'ébullition + 162°; densité de la vapeur 4,97, par l'expérience et par le calcul. L'analyse a conduit à la formule $C^4H^{10}O + C^{12}H^{22}O^3$.

(1) Jahrb. der Pharm., XI, 313.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 403.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 407.

M. *Fehling* a fait la remarque importante que le caproate éthylique est isomère avec l'acide caprylique hydraté; tous les deux ont le même poids atomique et sont composés de 16 C + 32 H + 4 O. Mais tandis que, d'après les idées exposées par M. *Kopp*, page 24, ils devraient avoir la même pesanteur spécifique et le même point d'ébullition, ils présentent au contraire à cet égard des différences très notables, ainsi qu'on peut le voir par les nombres suivants :

	Pesanteur spécif.	Point d'ébullition.
Caproate éthylique.	0,882	166°
Acide caprylique hydraté. . .	0,911	238°

L'acétate éthylique et l'acide butyrique hydraté, qui sont composés l'un et l'autre de $C^8H^{16}O^4$, présentent une différence semblable, de même que le butyrate éthylique et l'acide caproïque, dont la formule empirique est $C^{12}H^{24}O^4$; cette différence est mise en évidence par les nombres suivants :

	Pesanteur spécif.	Point d'ébullition.
Acétate éthylique	0,876	74°
Acide butyrique hydraté . . .	0,963	164°
Butyrate éthylique.	inconnue	110°
Acide caproïque hydraté . . .	0,931	202°

Par conséquent, bien que la loi de M. *Kopp* paraisse subsister pour des corps de même nature, pour la classe des éthers en particulier, elle n'est pas applicable à des corps isomères de nature différente.

Draconate éthylique. — M. *Cahours* (1) a décrit le draconate éthylique sous le nom d'éther anisique. Pour le préparer on se procure une dissolution saturée d'acide draconique (acide anisique) dans de l'alcool anhydre à 50° ou 60°, et l'on sature cette dissolution par du gaz acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle fume à l'air. Pendant cette opération, il ne se forme aucune combinaison éthérée d'acide draconique; l'eau en précipite l'acide draconique inaltéré. Mais si l'on distille la liqueur acide, il passe d'abord du chlorure éthylique, de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et plus tard vient un corps oléagineux pesant. On lave ensuite le produit de la distillation avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique et l'alcool, puis, avec une dissolution de carbonate sodique pour en séparer l'acide draconique libre, enfin derechef avec de l'eau, et on le sèche sur du chlorure calcique. Une nouvelle distillation le fournit ensuite à l'état de pureté.

Cet éther est une liqueur incolore qui a l'odeur de l'anis et une saveur douceâtre brûlante. Il bout entre 250° et 255°; il est insoluble dans l'eau

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 492.

et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. On peut le conserver dans un flacon bouché, mais il devient acide sous l'influence de l'humidité de l'air. Par l'ébullition avec la potasse caustique, il produit de l'alcool et du draconate potassique. L'ammoniaque le convertit à la longue en un corps cristallisé, qui ne peut guère être autre chose que l'amide de l'acide draconique.

L'analyse de cet éther a conduit très exactement à la formule $C^4H^{10}O + C^{16}H^{14}O^5$.

L'acide draconique contenu dans l'éther éprouve, sous l'influence des corps halogènes, les mêmes métamorphoses qu'à l'état isolé, et donne naissance à des éthers qui renferment l'acide modifié.

Bromodraconate éthylique. — Quand on verse du brome dans le draconate éthylique, il s'échauffe, dégage de l'acide bromhydrique, et se prend en masse cristalline. On lave cette dernière avec de l'eau pour la débarrasser de l'acide et du brome en excès, on l'exprime dans du papier joseph, et on la soumet à quelques cristallisations dans l'alcool.

Cette substance est le bromodraconate éthylique. Cet éther cristallise en longues aiguilles blanches et brillantes qui fondent facilement et se laissent sublimer. Il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et l'éther, mieux à chaud qu'à froid. Le brome en excès ne paraît pas l'attaquer ; la potasse caustique le décompose en alcool et bromodraconate potassique.

On peut aussi l'obtenir en dissolvant l'acide bromodraconique (Rapport 1843, p. 243) dans l'alcool anhydre et saturant cette dissolution par du gaz acide chlorhydrique. Il est composé de $C^4 H^{10} O + C^{16} H^{12} Br^2O^5$.

Chlorodraconate éthylique. — Lorsqu'on introduit du draconate éthylique dans un flacon contenant du chlore sec, il éprouve une modification semblable à celle que nous venons de décrire, et donne lieu à un produit cristallisé en aiguilles brillantes qui sont composées de $C^{14}H^{10}O + C^{16}H^{12}Cl^2O^5$.

Nitrodraconate éthylique. —Quand on fait passer du gaz acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide nitrodraconique dans l'alcool anhydre, elle s'échauffe, jaunit, et dégage du chlorure éthylique et de l'acide chlorhydrique. On achève de saturer le liquide à 60° ou 70° par du gaz acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'eau qui précipite des flocons jaunes en grande quantité. On lave ces flocons avec de l'eau ammoniacalisée pour enlever un peu d'acide nitrodraconique qui aurait pu se précipiter, puis avec de l'eau pure, et l'on fait cristalliser le résidu sec dans l'alcool. Ce résidu est le nitrodraconate éthylique, qu'on obtient à l'état de pureté après une couple de cristallisations. Il cristallise en grandes tables brillantes, fond entre 98° et 100°, est insoluble dans l'eau, peu so-

luble dans l'alcool froid, et très soluble dans l'alcool bouillant. La potasse caustique le décompose très rapidement de la manière ordinaire. Il se dissout dans l'acide sulfurique, plus à chaud qu'à froid, et cristallise par le refroidissement. Le brôme est sans action sur lui. Il est composé de

$C^4H^{10}O + C^{16}H^{12}O^4\dot{\dot{N}}$.

Lorsqu'on dissout le draconate éthylique dans un poids égal d'acide nitrique fumant, le mélange s'échauffe, et l'eau en précipite ensuite du nitrodraconate éthylique. L'acide nitrodraconique se forme ici directement au moyen de l'acide draconique, sans que l'acide nitrique réagisse sur l'oxyde éthylique.

ADIPATE ÉTHYLIQUE. — M. *Malaguti* (1) a préparé l'adipate éthylique au moyen d'une dissolution d'acide adipique dans l'alcool anhydre, qu'il a saturé par du gaz acide chlorhydrique, et qu'il a ensuite précipitée par l'eau. Cet éther est un liquide huileux jaunâtre, qui a une odeur de pomme et une saveur amère piquante. Pes. sp. 1,001 à + 20°,5; point d'ébullition à 230°. La potasse caustique le décompose facilement, et en dégage de l'alcool. Sous l'influence du chlore il dégage de l'acide chlorhydrique, et devient visqueux comme de la térébenthine. D'après l'analyse, il est composé de $C^4H^{10}O + C^6H^8O^3$.

LÉCANORATE ÉTHYLIQUE. — M. *Schunk* (2) a étudié d'une manière plus approfondie le lécanorate éthylique (la pseudérythrine de M. *Heeren*). Pour l'obtenir, on dissout l'acide lécanorique dans l'alcool; on chasse la majeure partie de l'alcool par la distillation, et l'on dessèche le résidu; ce dernier, ayant été repris par l'eau bouillante, dans laquelle il se dissout, se dépose pendant le refroidissement à l'état cristallisé. L'eau-mère fournit encore un peu d'éther, et dépose ensuite de l'orcine, qui est engendrée par la décomposition d'une partie de l'acide lécanorique employé.

Les cristaux de l'éther sont ordinairement un peu colorés. Pour les décolorer, on les fait bouillir avec moins d'eau qu'il n'en faut pour les dissoudre complétement. La partie qui ne se dissout pas fond et retient la matière colorante. La dissolution dépose ensuite des cristaux incolores. Pour décolorer la portion fondue, on la dissout dans une plus grande quantité d'eau, et on la traite par du charbon animal.

Il cristallise tantôt en petites lames, tantôt en aiguilles déliées; il n'a pas de saveur, mais il brûle la langue quand on le mâche. Il fond, quand on le chauffe, et avec quelques précautions on peut le sublimer. A l'air libre, il brûle sans laisser de résidu. Il exige 16 parties d'eau bouillante

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 85.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 265.

pour se dissoudre. La dissolution se trouble pendant le refroidissement, mais redevient claire par la cristallisation. Il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions sont neutres. L'acide sulfurique concentré le dissout facilement, et l'eau le précipite de cette dissolution; sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent réciproquement. L'acide nitrique froid ne le dissout pas; à chaud, il dégage de l'oxyde nitrique, et donne naissance à de l'acide oxalique. Il est insoluble dans l'acide acétique.

Le lécanorate éthylique est du nombre des éthers dans lesquels l'oxyde éthylique se convertit facilement en copule, comme cela arrive avec le spirate éthylique et méthylique. C'est en vertu de cette propriété qu'il se dissout facilement dans la potasse, et qu'il précipite une combinaison plombique quand on le mélange avec de l'acétate plombique basique. M. *Schunk* n'a point fait attention à la propriété de certains éthers neutres de se comporter comme des acides à l'égard des bases; aussi n'a-t-il point cherché à préparer les combinaisons qui peuvent se former lorsqu'on sature un alcali par cet éther, et qu'on évapore la dissolution dans le vide, ou en précipitant des sels terreux ou métalliques. Il s'est borné à constater que cet éther se dissout en grande quantité dans la potasse, et que cette dissolution supporte l'ébullition. On n'obtient que des traces d'alcool régénéré par une ébullition très prolongée; mais en saturant ensuite l'alcali par l'acide sulfurique, l'on a obtenu de l'orcine par l'évaporation. Une dissolution de cet éther dans l'ammoniaque dépose l'éther en cristaux brillants pendant l'évaporation; mais si on les laisse longtemps en contact à l'air, la dissolution devient rouge en vertu de l'orcine nouvellement formée. Il se dissout aussi dans l'eau de baryte; mais si l'on fait bouillir longtemps cette dissolution, elle précipite du carbonate barytique, et contient ensuite de l'orcine. La dissolution de l'éther dans l'eau bouillante ne produit pas de précipité dans l'acétate plombique, ni dans le chlorure mercurique, ni dans le sulfate cuivrique; mais elle produit un précipité abondant dans l'eau de Goulard, et l'hydrogène sulfuré en sépare l'éther inaltéré. Avec le nitrate argentique mélangé avec un peu d'ammoniaque, il produit un précipité qui se réduit à l'état métallique par l'ébullition. Le chlorure aurique en est aussi réduit à l'état métallique par l'ébullition. La combinaison de l'éther avec la potasse réduit l'or immédiatement, mais n'a pas d'action sur le chlorure platinique.

D'après l'analyse, cet éther est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	60,516	22	60,873
Hydrogène . . .	6,170	26	5,976
Oxygène . . .	33,315	9	33,151

$= C^4 H^{10} O + C^{18} H^{16} O^8$.

MÉTAMORPHOSES DES ÉTHERS PAR LE CHLORE. — M. *Malaguti* (1) a fait un travail d'un grand mérite sur les métamorphoses que différents produits des éthers par le chlore éprouvent sous l'influence des réactifs. Les travaux de ce genre contiennent le germe d'aperçus plus clairs sur le mode de combinaison organique, parce qu'ils ramènent ce dernier à la limite entre les composés organiques et les composés purement inorganiques, et que, de cette manière, l'accord qui existe entre le groupement moléculaire des combinaisons des deux règnes est plus facile à saisir; ils ne tarderont pas à dissiper de plus en plus le nuage obscur dont la métalepsie et la théorie des types ont entouré le mode de combinaison organique. La meilleure preuve de cela, c'est que M. *Malaguti*, qui est un des plus chauds partisans de la métalepsie, a déjà changé d'idées sur plusieurs questions.

Le premier corps qu'il a examiné est l'éther perchloré, $C^4Cl^{10}O$, que les métaleptiques envisagent comme de l'oxyde éthylique, dans lequel tout l'hydrogène a été remplacé par du chlore, et qui se combine avec les acides pour former des éthers composés. M. *Malaguti* a déclaré, en se fondant sur ses nouvelles expériences, que ce corps n'est plus de l'éther, mais un corps d'une nature toute différente, et qui ne peut pas donner naissance à des éthers composés.

Ce corps a été découvert et décrit par M. *Regnault* (Rapport 1840, p. 288). M. *Malaguti* a fait observer qu'on ne l'obtient que rarement seul, et qu'il est presque toujours plus ou moins mélangé avec du chloride oxalique, $\overline{C}Cl^3$; cependant il n'a pas pu déterminer les conditions dans lesquelles on en obtient le plus. La préparation réussit plus sûrement pendant la saison froide, lorsqu'on peut employer en même temps la lumière directe du soleil. Il n'a pas réussi à déterminer ce que devient l'oxygène, quand la totalité de l'éther se convertit en chloride oxalique. Il faut espérer qu'on y arrivera par de nouvelles recherches. M. *Malaguti* a trouvé qu'on obtenait souvent tout autant de $C^4Cl^{10}O$ avec du chlore humide qu'avec du chlore sec, ce qui prouve que ce n'est pas la présence de l'eau dans le chlore qui détermine la formation du chloride oxalique.

La pesanteur spécifique de l'éther perchloré, dont il s'est servi dans ses expériences, était 1,900 à + 14°,5; il était cristallisé en octaèdres réguliers, fondait à + 69°, et entrait en ébullition vers 300°, en se décomposant et en produisant 56,75 p. de chloride oxalique et 43,25 p. d'un liquide oléagineux, qui passait à la distillation, et auquel il a donné le nom d'*aldéhyde chloré*, parce qu'il a la composition de l'aldéhyde, dans lequel l'hydrogène serait remplacé par le même nombre d'équivalents de

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 5; et Journ. für pr. Chem., XXXVI, 497.

chlore. Mais il a fait remarquer à cette occasion que l'analogie ne s'étend que sur le nom et le nombre relatif des atomes, que les propriétés de ce corps ne présentent aucune analogie avec celles de l'aldéhyde, et que, par conséquent, ces deux corps ne peuvent nullement être considérés comme congénères. La force des choses l'a obligé dans ce cas à abandonner le drapeau de la métalepsie.

ALDÉHYDE CHLORÉ, ACIBICHLORIDE OXALIQUE. — Pour préparer l'aldéhyde chloré, il n'est pas nécessaire d'attendre que la formation de l'éther perchloré soit complétement achevée; dès que le chloride oxalique commence à se précipiter, on peut séparer le liquide dans lequel il se forme et le soumettre à une distillation lente. Il se condense dans le récipient un liquide qui fume, dont l'odeur est suffocante, et qui contient un peu de chloride oxalique. Pour éloigner ce dernier, qui est plus volatil que l'aldéhyde chloré, il faut soumettre le produit à plusieurs distillations successives. La preuve qu'il est pur est qu'il se dissout dans l'eau sans la troubler; le trouble qu'il pourrait produire est dû au chloride oxalique qui se précipite.

L'aldéhyde chloré est incolore, transparent, et fume à l'air; il a une odeur insupportable. Il produit sur la langue d'abord une sensation de sécheresse; puis il brûle, et laisse une tache blanche, comme les acides gras volatils. La pesanteur spécifique est 1,603 à + 18°; le point d'ébullition + 118°. La densité de sa vapeur est 6,32 d'après une expérience. Il est sans réaction sur le papier de tournesol sec; mais il le rougit quand il est humide.

D'après l'analyse, il est composé de ($C = 75{,}0$, $\text{Ħ} = 12{,}5$) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	12,98	2	13,21
Chlore	77,91	4	77,97
Oxygène. . . .	9,11	1	8,82

Nous verrons cependant que le nombre des atomes doit être multiplié. C'est de l'avoir doublé, $C^4Cl^8O^2$, qu'est résulté le nom d'aldéhyde chloré, parce que la formule de l'aldéhyde est $C^4H^8O^2$. Quand on calcule la densité de la vapeur d'après cette formule, en supposant que les volumes simples soient condensés à 4 volumes, on obtient 6,274. Il est évident que ce corps doit être composé d'un oxyde et d'un chloride de carbone. Dans ce cas, il peut être $\text{Ȼ}Cl^4 + \ddot{\text{Ȼ}}$, c'est-à-dire une combinaison d'un chloride oxalique supérieur avec l'oxyde oxalique qui est combiné à l'amidogène dans l'oxamide; ou bien en triplant le nombre des atomes indiqués dans les résultats analytiques, il pourrait être $2\,\text{Ȼ}\,Cl^3 + \dddot{\text{Ȼ}}$, c'est-à-dire une combinaison de 2 atomes de chloride oxalique avec 1 atome

d'acide oxalique, ou bien encore une combinaison de 1 atome d'acide trichloroxalique avec encore 1 atome de chloride oxalique, et l'on pourrait le désigner par *acibichloride oxalique*. Cette dernière manière de voir, quelque simple qu'elle paraisse, ne s'accorde cependant pas bien avec la condensation des volumes de la vapeur, à laquelle il ne faut toutefois pas attacher une trop grande importance, puisque ces gaz composés, d'après ce que nous savons, présentent souvent des rapports de condensation différents, et que le résultat de l'expérience a donné peut-être une densité intermédiaire. Cette remarque est d'autant mieux placée dans le cas qui nous occupe, que le chloride oxalique est le premier corps pour lequel ces rapports de condensation différents ont été constatés, et qu'il a la propriété, quand on fait passer sa vapeur à travers un tube en incandescence, d'offrir ensuite un degré de condensation moitié moins fort que celui qu'il présentait auparavant. Si 2 volumes de chloride oxalique et 1 volume d'acide oxalique se condensent de 3 volumes à 2 volumes, la densité de la vapeur est 7,09, au lieu de 6,32. Quoi qu'il en soit, il est évident que cette combinaison doit être composée d'une combinaison du radical de l'acide oxalique avec le chlore et d'une autre semblable avec l'oxygène.

Dans le Rapport précédent, p. 442, nous avons vu que M. *Leblanc* a obtenu, en traitant l'acétate éthylique par le chlore, un corps qui possède identiquement la même composition centésimale que le corps qui nous occupe, et dont la composition paraissait devoir être $\dddot{\bar{C}} + 2\bar{C}\bar{Cl}^3$; les propriétés cependant en sont différentes : ainsi la pesanteur spécifique à + 25° est 1,79, et le point d'ébullition + 245°. Nous en reparlerons du reste plus bas, et nous verrons que la combinaison de M. *Leblanc* passe à l'état de celle qui nous occupe, quand on la chasse à travers un tube incandescent.

Lorsqu'on arrose l'aldéhyde chloré avec de l'eau, il se dissout, et se convertit lentement en acide trichloroxalique (acide chloracétique) et acide chlorhydrique. D'après la première formule, $\bar{C}\bar{Cl}^4 + \ddot{\bar{C}}$, cette transformation s'opère par l'intervention d'un atome d'eau qui se décompose, et produit de l'acide chlorhydrique avec 1 équivalent de chlore, tandis que l'atome d'oxygène se porte sur $\ddot{\bar{C}}$ et le convertit en $\dddot{\bar{C}}$; de sorte qu'on obtient $\bar{H}\bar{Cl}$ et 1 atome de $\bar{C}\bar{Cl}^3 + \dddot{\bar{C}}$. D'après la seconde formule, 6 atomes d'eau interviennent, et décomposent 2 at. de la combinaison $2\bar{C}\bar{Cl}^3 + \dddot{\bar{C}}$, de manière à former 3 at. $\bar{C}\bar{Cl}^3 + \dddot{\bar{C}}$ et 6 équivalents $\bar{H}\bar{Cl}$. Quant à l'acide trichloroxalique qui est engendré dans cette réaction, les nombreuses expériences de M. *Malaguti* ont prouvé sa formation et sa composition d'une manière si évidente qu'il me semble superflu de les citer ici.

Trichloroxalate éthylique. — L'aldéhyde chloré se dissout dans l'alcool en produisant un grand développement de chaleur, qui va même jusqu'à l'ébullition lorsqu'on verse un peu d'alcool sur de l'aldéhyde; la production de chaleur est peu considérable, au contraire, quand on dissout l'aldéhyde dans une grande quantité d'alcool, et surtout si l'on refroidit à l'extérieur. L'eau précipite de cette dissolution du trichloroxalate éthylique, jouissant de toutes ses propriétés ordinaires, et dont la composition s'accordait parfaitement avec la formule $C^4H^{10}O + \ddot{C}\;CCl^3$.

L'aldéhyde chloré cristallise immédiatement, dès qu'il vient en contact avec l'ammoniaque, gazeuse ou en dissolution concentrée. Quand on traite la masse solide par l'éther, il reste un résidu de sel ammoniac, et l'éther dépose par l'évaporation un corps cristallin écailleux, qui se dépose de sa dissolution dans l'eau bouillante en tables rectangulaires. Ce corps est l'amide de l'acide trichloroxalique ou la *trichloroxamide*, $NH^2 + \ddot{C}\;CCl^3$, dont il sera question plus tard.

Quand l'éther perchloré, $C^4Cl^{10}O$, se scinde par la distillation en 56,75 p. de chloride oxalique et 43,25 p. d'aldéhyde chloré, les deux parties contiennent le même nombre d'atomes de carbone. 3 at. $C^4Cl^{10}O$ se divisent en 3 at. CCl^3 et en 1 at. de $2CCl^3 + \dddot{C}$.

Si l'on suppose que l'aldéhyde chloré soit $2CCl^3 + \dddot{C}$, ce corps est combiné avec 3 at. de chloride oxalique dans l'éther perchloré, qui est alors lui-même formé de $\dddot{C} + 5CCl^3$, et se scinde en ces deux corps par la distillation. C'est la composition que je lui ai attribuée dans le Rapport de 1840, p. 289, et dans la 5e édition de mon *Traité de chimie*, vol. I; je l'ai désigné par *aci-quinquechloride oxalique*.

Le chlore ne l'attaque plus, même sous l'influence des rayons solaires directs. Avec le potassium, il produit à 300° une violente explosion. Il ne se dissout pas dans l'acide sulfurique; mais à 240°, il dégage déjà de l'aldéhyde chloré et du chloride oxalique. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont sans action sur lui, ainsi que l'ammoniaque en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool. Une dissolution alcoolique de potasse ne l'attaque que très faiblement; on aperçoit cependant la formation d'un peu de chlorure potassique et de surchlorure formylique, mais la plus grande partie ne se décompose pas.

Chloroxéthose, oxychlorure oxalique. — Le sulfure potassique, au contraire, le décompose. Il se forme du chlorure potassique; le soufre est mis en liberté, et il en résulte une nouvelle combinaison de carbone, de chlore et d'oxygène. M. *Malaguti* désigne cette combinaison par *chloroxéthose*, par la raison qu'il désigne le chloride carbonique par *chloréthose*, et qu'on peut l'envisager comme étant du chloride carbonique, dans lequel une partie du chlore est remplacée par de l'oxygène.

Pour le préparer, on mélange 50 p. de sulfure potassique, $\overset{,}{K}$, 16 p. d'aciquinquechloride oxalique et 200 p. d'alcool à 95 p. 100, et l'on porte peu à peu à l'ébullition. Quand le tout est dissous, on laisse refroidir et l'on précipite par l'eau le nouveau corps, qui est encore un mélange avec de l'aciquinquechloride oxalique. On le traite derechef par moitié moins d'alcool et de sulfure potassique. Le corps que l'eau précipite après cette opération renferme du soufre et un corps oléagineux qui a l'odeur de l'essence d'ail. On éloigne le soufre en le faisant bouillir dans une dissolution de potasse, qui dissout le soufre, et l'on détruit ensuite l'huile en le traitant par l'acide nitrique bouillant. Après l'avoir bien lavé, on le soumet encore à quelques distillations successives.

Le produit de la distillation est incolore, liquide et doué de l'odeur de la reine des prés ; la pesanteur spécifique en est 1,654 à + 21°. Il bout à 210°, mais le résidu dans la cornue noircit vers la fin et laisse un petit résidu de charbon. Malgré cela, le produit de la distillation est pur. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est insoluble dans l'eau et doit être conservé sous l'eau, parce qu'à l'air il s'oxyde, devient acide et fume ensuite. Les acides et les alcalis ne l'attaquent pas, à l'exception de l'acide nitrique très concentré, qui, d'après M. *Malaguti*, donne naissance à de l'acide carbonique.

L'analyse de ce corps a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	17,28	8	17,36
Chlore	76,90	12	76,84
Oxygène. . . .	5,82	2	5,80

$= \ddot{\bar{C}} + 3\bar{C}Cl^2$, formule qui représente une combinaison de 1 atome d'oxyde oxalique avec 3 atomes du bichlorure oxalique correspondant; on peut désigner ce corps par *oxychlorure oxalique*.

Quand on expose l'oxychlorure oxalique à l'action simultanée du chlore sec et du soleil, il absorbe peu à peu le chlore et cristallise. Au bout de quelques jours, il est transformé en entier en aciquinquechloride oxalique. 3 atomes de $\ddot{\bar{C}} + 3\bar{C}Cl^2$ s'emparent de 12 équivalents de chlore et se convertissent en 2 atomes de $\dddot{\bar{C}} + 5\bar{C}Cl^3$, en vertu de la réaction suivante : 3 atomes $\ddot{\bar{C}}$ se transforment en 2 atomes $\dddot{\bar{C}}$, tandis que $\bar{C}$ se combine avec 3 équivalents de chlore pour former $\bar{C}Cl^3$, et que $9\bar{C}Cl^2$ s'empare de 9 équivalents de chlore et produit 9 atomes $\bar{C}Cl^3$.

Si au contraire on expose l'oxychlorure oxalique, sous une couche d'eau mince, à l'action du chlore et du soleil, il se forme de l'acide trichloroxalique, qui se dissout dans l'eau, et de l'aciquinquechloride oxalique,

dont une partie se décompose encore aux dépens de l'eau en acide trichloroxalique et chloride oxalique, qui se sépare.

Chloride oxalique et bromide oxalique. — M. *Malaguti* a remarqué à cette occasion que lorsqu'on expose un mélange de chlorure carbonique, $C\bar{C}l$ (qu'il serait probablement plus exact de considérer comme étant du chlorure oxalique, $\bar{C}\bar{C}l^2$, parce qu'on l'obtient ordinairement au moyen de chloride oxalique), et de brome à l'influence du soleil ; la masse finit par cristalliser, et l'on obtient un corps qui possède toutes les propriétés et la forme cristalline du chloride oxalique. La pesanteur spécifique en est 2,3 à 21° ; il se volatilise facilement et sans altération à 100° ; mais quand on le chauffe rapidement à 200°, il se décompose en brome libre et chlorure oxalique. Le sulfure potassique produit la même réaction, et donne lieu à du bromure potassique et à du chlorure oxalique. Il est composé de $2\bar{C}\bar{C}l^3 + \bar{C}\bar{B}r^3$, qui, dans ces réactions, abandonne le brome, tandis que le radical du bromide oxalique se combine avec le chloride oxalique pour former du chlorure oxalique.

L'oxychlorure oxalique éprouve aussi une métamorphose semblable sous l'influence du brome et de la lumière solaire. Il se convertit en aciquinquechloride oxalique par la réaction suivante : 3 at. d'oxychlorure se combinent avec 12 équivalents de brome, et donnent lieu à 2 at. d'aciquinquechloride, dans lequel 4 at. $\bar{C}\bar{C}l^3$ sont remplacés par 4 at. $\bar{C}\bar{B}r^3$. On pourrait représenter cette combinaison par la formule $\dddot{\bar{C}} + 3\bar{C}\bar{C}l^3 + 2\bar{C}\bar{B}r^3$. Ce corps possède, comme le précédent, la propriété d'abandonner le brome, quand on le soumet à la distillation, et de reproduire l'oxychlorure oxalique.

D'après ces considérations, M. *Malaguti* envisage le corps qu'il a appelé chloroxéthose comme un radical, qui peut se combiner avec le brome et le chlore, et il remplace le nom d'éther perchloré par *chlorure de chloroxéthose*, et désigne la combinaison bromée par *bromure de chloroxéthose*.

Métamorphoses de l'éther chlorocarbonique. — Dans le Rapport 1844, p. 308, j'ai mentionné deux produits obtenus par M. *Cahours* en exposant le carbonate éthylique à l'action du chlore avec ou sans l'influence des rayons solaires. Dans le produit qui s'est formé au soleil, l'hydrogène de l'oxyde éthylique a été entièrement échangé contre du chlore, de sorte que $C^4H^{10}O + \ddot{C}$ s'est converti en $C^4Cl^{10}O + \ddot{C}$, qu'on a désigné par éther chlorocarbonique.

La composition rationnelle de cet oxychloride carbonique ne peut naturellement pas être celle que cette formule indique ; elle peut être représentée d'une manière plus vraisemblable par $\dddot{\bar{C}}\bar{C}\bar{C}l^3 + C\bar{C}l^2$, c'est-à-dire 1 at. d'acide trichloroxalique anhydre et 1 at. de chloride carbonique.

M. Malaguti a examiné fort en détail les produits de métamorphose de ce corps.

L'éther chlorocarbonique qu'il a employé était solide, fondait entre 86° et 88°, et se solidifiait entre 65° et 63°.

Voici les métamorphoses qu'il a étudiées plus spécialement :

1° *Par l'alcool.* L'éther chlorocarbonique se dissout dans l'alcool sans produire beaucoup de chaleur, et le rend acide et fumant. L'eau en sépare un corps huileux d'une odeur aromatique et d'une saveur douceâtre chaude, qui laisse un arrière-goût amer. Il est composé de plusieurs corps mélangés. M. *Malaguti* a trouvé que ce mélange est formé de trichloroxalate éthylique, de carbonate éthylique régénéré, et d'éther chlorocarbonique non décomposé, qui se dissout dans ces éthers. L'explication de la réaction est très simple : 1 at. d'acide trichloroxalique, 1 at. de chloride carbonique, et 2 at. d'alcool ($C^4H^{12}O^2$) donnent naissance à 2 at. d'oxyde éthylique et à 2 at. d'eau ; ces derniers réagissent sur CCl^2, échangent l'oxygène contre le chlore, et produisent 1 at. d'acide carbonique et 2 équivalents d'acide chlorhydrique, tandis qu'un atome d'oxyde éthylique se combine avec l'acide carbonique, et l'autre avec l'acide trichloroxalique. Quand on arrose le produit avec de l'ammoniaque, le carbonate éthylique régénéré ne se dissout pas, et la dissolution, ayant été décantée, ne tarde pas à précipiter du surchloride formylique, résultant de la décomposition de l'acide trichloroxalique par l'alcali en excès. Si au contraire on traite l'huile par du gaz ammoniac, on obtient, entre autres produits, un corps cristallisé dont il sera question plus bas sous le nom de chlorocarbamide, et qui est un produit de la décomposition de l'éther chlorocarbonique par le gaz ammoniac.

2° *Par l'hydrate potassique.* M. *Cahours* avait signalé précédemment qu'il se formait un sel d'un acide chloré par l'action de la potasse. M. *Malaguti* n'a point obtenu de combinaison de ce genre, soit en employant la potasse en excès, soit en employant une quantité de potasse trop faible pour produire une décomposition complète ; 1 atome de $C^5Cl^{10}O^3$ se décompose en présence de 9 at. de potasse en 3 atômes de carbonate potassique, 1 at. de formiate potassique, et 5 at. de chlorure potassique.

CHLOROCARBAMIDE. — 3° *Par le gaz ammoniac.* L'éther chlorocarbonique absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire de l'air en s'échauffant et devenant mou ; mais si l'on élève légèrement la température, la réaction devient plus vive, la masse s'échauffe davantage, dégage une fumée épaisse et se solidifie. Il ne se dégage pas trace d'eau, mais la masse brunit légèrement. On l'exprime dans du papier joseph pour la séparer d'une matière huileuse, et l'on obtient une masse écailleuse qu'on épuise par l'éther. L'éther laisse un résidu de sel ammoniac coloré en

brun par une petite quantité de paracyanogène, qui paraît avoir été engendré par l'influence de la chaleur.

La dissolution éthérée dépose pendant l'évaporation spontanée une masse légère, volumineuse, lamelleuse, grasse, jaune et amère. Après l'avoir exprimée dans du papier joseph pour éloigner cette matière oléagineuse, on la redissout dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute du charbon animal; on filtre la liqueur bouillante, et l'on obtient par le refroidissement des lames blanches, réunies en forme de feuilles de fougère. Le produit n'est cependant point encore pur, il a une saveur amère qui est due au sel ammonique d'un acide chloré, dont il sera question plus bas, et qu'il faut éloigner par des cristallisations réitérées. Ces opérations diminuent considérablement la quantité qu'on en obtient. Ce corps est la *chlorocarbétamide*, découverte par M. *Cahours;* nous le désignerons par *chlorocarbamide.*

Il a une saveur douce, fond entre 138° et 140°, devient brun à 220°, et entre en ébullition à 260°. Quand on le chauffe rapidement, il sublime et se dépose en lames chatoyantes. L'hydrate potassique froid n'en dégage point d'ammoniaque, mais à chaud il en produit; il partage du reste toutes les propriétés des acides de cette nature.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	15,41	10	15,79
Hydrogène . . .	1,65	12	1,57
Nitrogène . . .	10,82	6	11,05
Chlore	64,97	14	65,24
Oxygène . . .	6,15	3	6,35

La formation de ce corps, au moyen d'éther chlorocarbonique et d'ammoniaque, serait facile à expliquer, si en même temps il ne se formait pas autre chose que de l'eau et du sel ammoniac, car 2 at. d'éther chlorocarbonique céderaient 6 at. de chlore et 3 at. d'oxygène, qui seraient remplacés par 3 équivalents de NH^2, c'est-à-dire par 3 équivalents d'ammoniaque qui, avec les 3 at. d'oxygène, auraient formé 3 at. d'eau et 3 équivalents d'amidogène. Mais la réaction est plus compliquée, puisqu'il ne se forme point d'eau, mais en revanche des produits oléagineux. M. *Malaguti* n'a pas encore réussi à déterminer d'une manière satisfaisante la nature des produits accessoires; cependant il paraît certain qu'ils renferment entre autres le sel ammonique d'un acide chloré.

Lorsqu'en faisant abstraction des idées de métalepsie on cherche à se rendre compte de la composition rationnelle de ce corps, dans la supposition qu'il renferme le nitrogène sous forme d'amidogène, et en ne perdant pas de vue que dans les amides des acides, ainsi que celui-ci en est

une, comme nous le verrons, l'amide de l'acide contient toujours 1 at. d'oxygène de moins que l'acide, il est clair que cet acide ne peut pas renfermer plus de 2 at. d'oxygène, si toutefois cette amide est d'une nature analogue à d'autres amides de ce genre; or, comme dans le cas qui nous occupe le carbone est le seul élément qui puisse servir de radical à un acide, l'on est disposé à croire que ce corps contient 3 atomes de l'amide de l'acide carbonique, combinaison qui, tout en n'étant pas connue à l'état isolé, peut l'être une fois, et est renfermée en attendant dans l'uréthane de M. *Dumas*. Si l'on retranche 3 at. $\bar{N}\bar{H}^2\dot{C}$ des autres éléments, il reste 7 at. $C\bar{Cl}$. Ce sont ces réflexions qui ont conduit au nom de chlorocarbamide. Veut-on étendre davantage la théorie des probabilités, on peut aussi supposer une combinaison de $2\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 2\bar{C}\bar{Cl}^2$ avec $\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 3C\bar{Cl}$.

ACIDE CHLOROCARBAMIDIQUE. — L'expérience suivante de M. *Malaguti* appuie l'exposition que je viens de donner sur la composition de la combinaison précédente. La chlorocarbamide se dissout lentement dans l'ammoniaque caustique. Lorsque la dissolution est achevée, ce qui exige plusieurs jours, et qu'on évapore la liqueur dans le vide, on obtient un sel ammonique cristallisé en écailles grasses au toucher, d'une amertume très prononcée, et qui fondent entre 35° et 37°. Ce sel est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Pendant cette opération, la chlorocarbamide s'est emparée de 6 at. d'eau, comme si les 3 atomes de carbamide s'étaient convertis en carbonate ammonique, ce qui toutefois n'est point le cas, comme nous le verrons.

L'analyse de ce sel a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	13,49	10	13,85
Hydrogène. . .	2,88	24	2,84
Nitrogène . . .	9,72	6	9,68
Chlore	56,82	14	57,11
Oxygène . . .	17,09	9	16,54

En mélangeant la dissolution alcoolique de 1 atome de ce sel dans l'alcool avec du chlorure platinique, il s'est formé un précipité de chlorure platinico-ammonique correspondant à 2 at. d'oxyde ammonique seulement; le troisième atome est resté en dissolution dans la liqueur, comme cela arrive généralement avec les acides amidiques. Quand on traite ce sel par de l'hydrate barytique, il en dégage de l'ammoniaque et donne naissance à un amidate qui reste en dissolution, et dont on peut chasser, à l'aide de la chaleur, l'ammoniaque mise en liberté. Si ensuite on fait bouillir la dissolution du sel avec de l'hydrate barytique en excès, le troisième atome d'ammoniaque qui restait dans l'amide en est chassé. Il est

donc évident qu'à la formation de cet acide amidique 2 at. d'amide ont été convertis en sel ammonique, et se sont emparés chacun d'un atome d'eau de cristallisation, mais que le troisième atome est resté intact. Par conséquent, si nous appliquons aux sels de cet acide la même théorie de probabilité que pour l'amide, nous aurons la formule : $(NH^2\dot{C} + 3CGl^2) + 2(NH^4\dot{C} + 2CGl^2 + \dot{H})$. On peut désigner cet acide par *acide chlorocarbamidique;* M. *Malaguti* l'a appelé *acide chlorocarbéthamidique.* Il a trouvé que cet atome d'amide est un élément tellement indispensable à l'existence de cet acide, que dès qu'on convertit l'amidogène en ammoniaque, le lien qui retenait tous les autres éléments de l'acide est détruit, et qu'ils se réunissent d'une manière toute différente. Il n'a pas réussi à préparer l'acide chlorocarbamidique à l'état isolé ; du reste, il n'a cité aucune expérience à cet égard, mais il est fort à désirer qu'on reprenne ces expériences et qu'on étudie à fond les sels que cet acide forme avec les autres bases.

4° *Par l'ammoniaque liquide* Quand on verse de l'éther chlorocarbonique dans de l'ammoniaque caustique, chaque goutte produit un bruit analogue à celui que fait un fer rouge qu'on plonge dans l'eau, et la liqueur ne tarderait pas à entrer en ébullition si l'on n'avait soin de ne pas en ajouter trop à la fois ; le tout se convertit en magma cristallin. La partie cristallisée, après avoir été exprimée et dissoute dans l'éther, dépose de la chlorocarbamide. Le résidu insoluble est un mélange de sel ammoniac, de carbonate et de formiate ammonique, et d'une matière brune, odorante.

La liqueur ammoniacale retient en dissolution, outre du sel ammoniac et du carbonate ammonique, des sels ammoniques d'acides chlorés, qu'on peut extraire par l'éther, après avoir évaporé la dissolution à siccité. L'un de ces acides est l'acide chlorocarbamidique.

5° *Par la distillation sèche.* Quand on chauffe dans une cornue l'éther chlorocarbonique jusqu'à ébullition, il éprouve une décomposition partielle, et produit du gaz acide carbonique, de l'aldéhyde chloré $(\dddot{G} + 2\,G\,Gl^3)$ et du chloride oxalique mélangés avec de l'éther chlorocarbonique non décomposé.

Éther chloroxalique. — Dans le Rapport 1841, p. 188, nous avons rendu compte d'un nouveau corps découvert par M. *Malaguti*, qu'il avait appelé éther chloroxalique, et qu'il avait obtenu en exposant l'oxalate éthylique simultanément à l'action du chlore, de la lumière directe du soleil et d'une température de 100°. Le nom qu'il lui a donné d'après la formule $C^4 Cl^{10} O + \dddot{G}$ devait faire allusion à une combinaison d'acide oxalique avec de l'oxyde éthylique, dans lequel l'hydrogène était remplacé par du chlore. Dans la supposition que $C^4 Cl^{10} O$ soit réellement $\dddot{G}$

$+ 5\ C\ Cl^3$, il est évident que ce corps est $\ddot{\dot{C}} + 5\ C\ Cl^3$, ou peut-être une combinaison de $3\ \ddot{\dot{C}}\ C\ Cl^3$, c'est-à-dire 3 atomes d'acide chloroxalique anhydre avec 1 atome de $\ddot{\dot{C}} + 2\ C\ Cl^3$, qui est l'acibichloride oxalique.

M. *Malaguti* a fait de nouvelles expériences sur ce corps, et a complétement abandonné l'idée que ce corps est un éther, dans lequel l'oxyde éthylique serait représenté par $C^4\ Cl^{10}\ O$. Il a aussi répété plusieurs de ses anciennes expériences sur les métamorphoses de ce corps.

1° *Par l'hydrate potassique*. La potasse caustique le convertit très facilement, ainsi que la formule le fait entrevoir, en acide trichloroxalique et en surchlorure formylique, qu'on obtient par la distillation avec la potasse en excès.

2° *Par l'ammoniaque*. Le gaz ammoniac le convertit en chloroxaméthane (Rapport 1841, p. 189), qui est composé de $3\ (N\ H^2\ \ddot{C}\ \ddot{\dot{C}}\ Cl^3)$ $+ (\ddot{\dot{C}} + 2\ C\ Cl^3)$, c'est-à-dire de 3 atomes d'acide chloroxamidique anhydre, et de 1 at. d'aci-bichloride oxalique. Cette combinaison n'est point toutefois la seule qui se forme ; il se forme en même temps un autre corps analogue aux amides et des sels ammoniques.

Avec l'ammoniaque liquide, on obtient moins de chloroxaméthane, parce qu'une partie de ce produit se décompose et donne lieu à de l'oxamide ; ils ne se dissolvent ni l'un ni l'autre. Lorsqu'après avoir filtré la liqueur on la sature par l'acide chlorhydrique, qu'on l'évapore à siccité, et qu'on reprend le résidu par l'éther, ce dernier en dissout une partie et laisse du sel ammoniac. La dissolution éthérée produit par l'évaporation une masse cristallisée ; l'eau à 0° en extrait la partie la plus soluble et laisse un autre corps qui se dépose par l'évaporation spontanée de sa dissolution dans l'eau chaude en hémisphères aplatis qui sont une combinaison amidique dont la composition n'a pas encore été déterminée.

M. *Malaguti*, qui n'envisage plus la chloroxaméthane comme une combinaison d'oxamide avec l'éther chloroxalique, la désigne maintenant par *chloroxéthamide ;* je l'appellerais plutôt *chloroxamide*. Il désigne maintenant par *acide chloroxéthanique* la combinaison qu'il a décrite précédemment sous le nom d'acide chloroxalovinique (Rapport 1841, p. 190), et dont la véritable composition paraît être $\dot{H}\ \ddot{\dot{C}}\ C\ Cl^3 + \ddot{\dot{C}}\ C\ Cl^2$, c'est-à-dire 1 at. d'acide trichloroxalique hydraté, copulé avec 1 at. d'acide bichloroxalique anhydre ; il désigne le même acide à l'état anhydre par *chloroxéthide* (*ibid.* 192).

3° *Par l'alcool*. L'alcool décompose l'éther chloroxalique en le dissolvant ; 1 at. de la combinaison $3\ \ddot{\dot{C}}\ C\ Cl^3 + (\ddot{\dot{C}} + 2\ C\ Cl^3)$ se décompose avec 7 at. d'alcool, et produit 1 at. de chloroxéthide ($= \ddot{\dot{C}}\ C\ Cl^3 +$

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ȼ}\,Ȼ\,Ȼl^2$), 1 at. de trichloroxalate éthylique, 1 at. d'oxalate éthylique, 1 at. de chlorure éthylique, et 7 at. d'eau.

4° *Par la distillation sèche.* L'éther chloroxalique se convertit par la distillation sèche en aldéhyde chloré, oxyde carbonique, et gaz acichlorure carbonique ($\ddot{C} + C\,Cl^2$) (phosgène).

Éther perchloracétique. — Dans le Rapport précédent, p. 442, nous avons vu que l'acétate éthylique, sous l'influence du chlore et de la lumière directe du soleil, donne en dernier ressort un corps liquide composé de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ȼ} + 2\,C\,Ȼl^3$, que M. *Leblanc* a appelé éther perchloracétique, et dont il a déjà été question dans ce qui précède, p. 431.

M. *Malaguti* a étudié les métamorphoses de ce corps.

1° *Par l'alcool.* Quand on le dissout dans 6 à 8 fois son volume d'alcool anhydre, il s'échauffe fortement et rend l'alcool très acide; si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution, il s'en sépare un corps oléagineux qui est le trichloroxalate éthylique; 2 at. de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ȼ} + 2\,Ȼ\,Ȼl^3$ produisent 3 at. de trichloroxalate éthylique, en vertu de la réaction suivante : l'un des deux atomes de $2\,Ȼ\,Ȼl^3$ échange le chlore contre l'oxygène de 3 at. d'eau fournis par 3 at. d'alcool ($C^4H^{12}O^2$), qui sont convertis de cette manière en 3 at. d'oxyde éthylique. Lorsqu'on évapore l'alcool, qui a été précipité par l'eau, il laisse un acide déliquescent dont la quantité n'était pas suffisante pour permettre de l'examiner.

2° *Par l'hydrate potassique.* Il est bien évident qu'avec l'hydrate potassique il doit s'opérer un échange analogue à celui que nous venons de décrire; c'est-à-dire que 2 at. de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ȼ} + 2Ȼ\,Ȼl^3$ et 3 at. de potasse doivent donner naissance à 3 at. de trichloroxalate potassique et à 3 at. de chlorure potassique. Les expériences ont en effet pleinement confirmé cette réaction.

Trichloroxamide. — 3° *Par l'ammoniaque.* Lorsqu'on verse la combinaison $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ȼ} + 2Ȼ\,Ȼl^3$ dans de l'ammoniaque caustique, elle produit le bruit d'un fer chaud qu'on plonge dans l'eau, la masse s'échauffe, fume et dépose une matière blanche floconneuse. Cette matière est l'amide de l'acide trichloroxalique qui se forme au moment où l'acide est à l'état naissant. Après l'avoir exprimée, on la dissout dans l'éther, qui la dépose en écailles, et l'on redissout ces écailles dans l'eau bouillante, d'où l'on obtient la trichloroxamide en tables rectangulaires. Elle a une saveur douceâtre, fond à 135°, brunit vers 200°, et entre en ébullition entre 238° et 240°. Elle est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Mélangée avec du lait de chaux, elle ne dégage de l'ammoniaque que sous l'influence de l'ébullition, et produit du trichloroxalate calcique dans la liqueur.

D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	14,78	4	14,80
Hydrogène . .	1,40	4	1,23
Nitrogène. . .	8,30	2	8,62
Chlore. . . .	65,30	6	65,46
Oxygène . . .	10,22	2	9,89.

$= NH^2\ddot{C} + CCl^3$ (1).

Lorsqu'on traite la trichloroxamide par l'ammoniaque caustique, elle s'y dissout et se convertit à la longue en trichloroxalate ammonique.

Ce sel ne reproduit cependant pas la trichloroxamide par la distillation sèche.

Il cristallise en écailles qui fondent à 80° et entre en ébullition à 110° u 115°. Le produit qui passe à la distillation, tant que l'eau de cristallisation n'en est pas chassée, est du surchloride formylique, du bicarbonate ammonique et de l'eau. Si l'on cesse de chauffer quand la température est arrivée à 160°, la masse se prend par le refroidissement en écailles talqueuses jaunâtres qui sont le sel anhydre, qu'on peut dissoudre de nouveau et faire cristalliser. Si au contraire on continue à chauffer, il se décompose en donnant naissance à des produits très différents qui sont du sel ammoniac qui sublime, et un gaz contenant un mélange d'oxyde carbonique et d'acichloride carbonique ($\ddot{C} + CCl^2$).

4° *Par la chaleur.* La combinaison $\dddot{C} + 2CCl^3$ passe à la distillation presque sans altération ; mais si l'on fait passer sa vapeur à travers un tube garni de fragments de verre, et chauffé au rouge sombre, le produit de la distillation fume, et répand l'odeur de l'aldéhyde chloré (p. 430); en soumettant ensuite ce produit à une distillation fractionnée, on peut le

(1) M. *Cloëz* a fait observer à l'égard de la trichloroxamide (Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, p. 341) qu'à l'état sec elle ne se combine pas avec le chlore, mais que, lorsqu'on l'humecte avec de l'eau et qu'on l'expose dans un flacon à l'action du chlore, il se forme bientôt après des cristaux aciculaires qui tapissent l'intérieur du flacon. Ayant lavé ces cristaux avec de l'eau dans laquelle ils sont insolubles, on les dissout dans l'éther, et l'on fait cristalliser la dissolution par l'évaporation spontanée. Ce corps cristallise en longues aiguilles qui ont une saveur âcre et désagréable. Il est fusible et passe en partie à la distillation. Il se dissout mieux dans l'alcool que dans l'éther. Ce corps est un acide que M. *Leblanc* a appelé *acide chloracétamique*, et qui paraît composé de $C^4H^2N^2Cl^8O^2$. Il se dissout à froid dans la potasse caustique et dans l'ammoniaque, et produit des sels cristallisables ; mais lorsqu'on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique, il dégage sous forme d'ammoniaque tout le nitrogène qu'il contient, et ne produit, du reste, que du carbonate potassique et du chlorure potassique.

séparer en aldéhyde chloré et, $\dddot{C} + 2CCl^3$, inaltéré. Ces deux corps étant isomères, et fournissant avec l'ammoniaque caustique les mêmes produits de décomposition, l'on est fondé à les envisager comme ne formant qu'une seule et même combinaison, mais à des degrés de condensation différents. Celui qui a été produit à la température la plus élevée est celui qui a éprouvé la condensation la plus faible ; mais il se maintient à cet état après le refroidissement. Nous possédons d'autres exemples de ce genre, entre autres l'essence de térébenthine qui a été traitée par l'acide sulfurique.

M. *Malaguti* a montré que pour obtenir de l'acide trichloroxalique et de la trichloroxamide au moyen de l'acétate éthylique et du chlore, il n'est pas nécessaire de pousser la décomposition jusqu'à ce que tout l'hydrogène soit substitué, ce qui semble prouver que les degrés intermédiaires que M. *Cahours* a signalés ne sont probablement que des mélanges de $\dddot{C} + 2CCl^3$ avec de l'acétate éthylique non décomposé, et que c'est toujours le premier de ces corps qui donne naissance à l'acide trichloroxalique.

ÉTHER CHLOROSUCCINIQUE. — Dans le Rapport 1844, p. 308, il a été question d'un produit cristallisé obtenu par M. *Cahours* comme produit final de la réaction du chlore, avec le concours de la lumière directe du soleil, sur le succinate éthylique. Il est composé de $C^{16}H^2Cl^{26}O^8$, et a été appelé éther chlorosuccinique par M. *Cahours ;* toutefois il n'est pas possible de le représenter par une formule quelque peu vraisemblable, si l'on admet que 1 équivalent d'hydrogène, fourni par l'analyse, en constitue un élément essentiel.

M. *Malaguti* a aussi fait des recherches sur ce corps, et il a montré que les métamorphoses qu'il éprouve peuvent s'expliquer dans la supposition qu'il est composé de :

2 at. d'éther chlorocarbonique.	$= 10C + 20Cl + 6O$
1 at. d'un corps formé de . .	$= 6C + 6Cl + 2O + 2H.$

Quand il se métamorphose sous l'influence des réactifs, il donne lieu à tous les produits particuliers au premier de ces deux corps, tandis que le second, qui est un acide anhydre, peut dans plusieurs circonstances en être séparé et étudié isolément. D'après cela, il semble qu'on peut admettre sans hésiter que ce second corps est réuni sous forme de combinaison chimique avec cet oxychloride carbonique qu'on a désigné par éther chlorocarbonique, et qui, d'après ce que nous avons vu, est très probablement une combinaison de 1 atome d'acide trichloroxalique anhydre avec 1 atome de chloride carbonique.

M. *Malaguti* a étudié les métamorphoses suivantes de ce corps.

1° *Par l'alcool.* Il se dissout difficilement dans l'alcool et exige pour cela le concours de la chaleur. Quand la dissolution est achevée, il est complétement décomposé. L'eau précipite de la liqueur 3 éthers différents, savoir : le carbonate éthylique, le trichloroxalate éthylique et l'éther de l'acide mentionné plus haut.

Pour séparer ce nouvel acide, on mélange avec un peu d'eau le corps oléagineux précipité, et l'on y ajoute peu à peu de petits fragments d'hydrate potassique, qui, en décomposant les éthers, produisent un si grand développement de chaleur, qu'il faut refroidir la masse pour qu'elle ne se détruise pas. Il se dégage beaucoup d'alcool. Le corps oléagineux disparaît peu à peu et se dissout complétement. On sature alors la potasse par l'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité. Pendant l'évaporation, il se sépare un corps huileux jaunâtre, qui est le nouvel acide, qu'on enlève de temps en temps à l'aide d'une pipette, et qu'on introduit dans de l'eau pure, qui le dissout, mais d'où il se sépare de nouveau par la concentration. Il faut ensuite le redissoudre dans l'eau et l'en séparer un grand nombre de fois de suite, jusqu'à ce que la dissolution dans l'eau ne soit plus troublée par le nitrate argentique, opération qui fait perdre une quantité notable de l'acide. Par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, il perd de l'eau et cristallise ; mais il se dépose en même temps un peu de chlorure potassique, qu'il faut éloigner en dissolvant les cristaux dans l'alcool anhydre et évaporant immédiatement la dissolution dans le vide jusqu'à ce qu'elle cristallise. Pendant l'évaporation de cette dissolution, l'alcool réagit sur lui et produit un corps graisseux, dont il faut le séparer en le pressant dans du papier joseph ; on aperçoit alors qu'il contient encore un peu de chlorure potassique, de sorte qu'il faut le soumettre derechef au même traitement par l'alcool anhydre, l'évaporation et la pression dans du papier joseph, jusqu'à ce que finalement, quand on le chauffe, il se volatilise sans laisser de résidu (il est probable qu'on pourrait le purifier plus facilement et sans en perdre autant, en décomposant le sel argentique cristallisé par l'acide chlorhydrique ou par l'hydrogène sulfuré). M. *Malaguti* a appelé cet acide *acide chlorosuccique.*

L'acide cristallisé ne s'humecte pas à l'air, il a une saveur franchement acide et produit une tache blanche sur la peau. Il fond à 60°, fume à 75° et se sublime sous forme d'aiguilles soyeuses déliées. L'acide fondu se prend par le refroidissement en masse cristalline rayonnée blanche. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Voici les résultats des analyses élémentaires :

	ACIDE CRISTALLISÉ.			SEL ARGENTIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	21,31	6	21,40	12,60	6	13,07
Hydrogène . .	1,26	4	1,18	0,56	2	0,36
Chlore . . .	63,00	6	63,14	47,75	6	47,31
Oxygène. . .	14,43	3	14,28		3	
Argent . . .	—	—	—	39,09	1	39,26

$= \dot{H} + C^6H^2Cl^6O^2$ et $\dot{A}g + C^6H^2Cl^6O^2$.

Si l'on veut se faire une idée de la composition rationnelle probable de cet acide, il faut supposer que l'équivalent d'hydrogène fait partie de la copule, ou bien qu'il fait partie de l'acide. Si on le suppose dans la copule, la composition de l'acide ne présente aucune vraisemblance ; le suppose-t-on au contraire dans l'acide, alors on obtient une formule qui semble moins invraisemblable, savoir : $C^3H^2O^2 + 3CCl^2$. Toutefois il est impossible de savoir jusqu'à quel point cette formule peut être exacte, puisqu'on ne connaît point d'acide de cette forme.

Cet acide produit avec l'oxyde ammonique un sel qui cristallise en filaments analogues à l'asbeste. En dissolution diluée, ce sel ne précipite aucun sel métallique ; mais quand la dissolution est concentrée, il produit, dans une dissolution concentrée de nitrate argentique, un sel argentique peu soluble dans l'eau, qui apparaît sous la forme d'un magma composé de petits prismes brillants, qui se dissolvent mieux dans l'eau bouillante.

2° *Par l'hydrate potassique.* Lorsqu'on dissout l'éther chlorosuccinique dans de l'hydrate potassique en excès, qu'on fait bouillir et qu'ensuite on sursature la dissolution par de l'acide chlorhydrique, elle dégage de l'acide carbonique avec effervescence. La liqueur acide fournit ensuite, par la distillation, de l'acide formique, mais point de surchloride formylique, parce que ce dernier se convertit en entier en acide chlorhydrique et acide formique, et dans la cornue il reste de l'acide chlorosuccique, qui se sépare de la liqueur sous forme d'une huile, et qu'on a analysé pour n'avoir aucune incertitude sur sa composition.

3° *Par le gaz ammoniac.* Lorsqu'on expose l'éther chlorosuccinique pulvérisé à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, il absorbe ce dernier, s'échauffe, se ramollit et s'agglutine. Il faut de temps à autre laisser refroidir la masse, la réduire en poudre, l'exposer de nouveau à l'action du gaz et continuer de la même manière jusqu'à ce qu'elle ne se ramollisse plus et n'absorbe plus de gaz. Quand on en est arrivé là, elle est couleur chocolat et cristalline. On la traite alors par l'éther, qui laisse, comme nous l'avons vu pour l'éther chlorocarbonique, un résidu de sel ammoniac coloré par du paracyanogène. La dissolution éthérée renferme

le produit ordinaire de l'éther chlorocarbonique, savoir : de la chlorocarbamide ($3NH^2\dot{C} + 7CCl^2$), et en outre un autre produit de l'acide chlorosuccique. Ces deux corps cristallisent ensemble pendant l'évaporation de l'éther. Le second est un sel ammonique, qu'on peut extraire en traitant les cristaux par de petites portions d'eau froide, qui ne dissolvent pas la chlorocarbamide. On continue cette opération tant que l'eau de lavage a une saveur amère. La dissolution est colorée, et l'acide chlorhydrique en précipite l'acide sous forme d'une huile qui cristallise immédiatement, mais qui est brune. Pour l'obtenir à l'état incolore, il faut la dissoudre dans l'ammoniaque et l'en précipiter par l'acide chlorhydrique plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que la couleur ait disparu. On le lave ensuite avec de l'eau pour éloigner l'acide chlorhydrique, et on le redissout dans l'alcool, qui le dépose, par l'évaporation spontanée, en prismes à quatre pans terminés par quatre faces. M. *Malaguti* a désigné cet acide par *acide chlorazosuccique.*

Il a une saveur amère, fond dans l'eau entre 83° et 85°; mais à l'état isolé et sec il ne fond qu'à 200°. Il commence à sublimer à 125°, et jaunit à 150°. Il est peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	20,59	6	20,78
Hydrogène. . .	0,77	2	0,57
Nitrogène . . .	7,99	2	8,08
Chlore	61,03	6	61,32
Oxygène. . . .	9,62	2	9,25

$= C^6H^2N^2Cl^6O^2$, et renferme par conséquent 1 équivalent de nitrogène de plus que l'acide chlorosuccique. Il n'est pas facile de se faire une idée de la composition rationnelle de cet acide. Si l'on consulte la probabilité, il ne paraît pas invraisemblable qu'il soit hydraté. Dans cette supposition, l'acide ne renferme point d'hydrogène, et seulement 1 atome d'oxygène, d'une manière analogue à l'acide cyanique. On pourrait dès lors le représenter par $\dot{H} + \dot{C}y + C^2Cl^3$, le troisième terme étant composé comme l'indique la formule, ou de $2CCl + CCl$; en un mot, il serait de l'acide cyanique copulé avec un chlorure carbonique.

Cet acide chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Avec l'oxyde ammonique, il produit un sel très soluble qui cristallise facilement, et qui se dissout aussi dans l'éther. La dissolution concentrée de ce sel produit dans le chlorure calcique un précipité composé de prismes déliés, et dans les sels mercuriques et les sels argentiques des précipités blancs amorphes ;

dans les sels cuivriques, il donne un précipité lilas, mais il ne précipite pas les sels barytiques, magnésiques, manganeux et zinciques.

Le sel ammonique produit, par l'évaporation, des cristaux et une masse sirupeuse. Quand on le chauffe à 100°, il donne lieu à une effervescence, produite probablement par le dégagement de gaz acide carbonique et oxyde carbonique, et laisse pour résidu du sel ammoniac, et un autre produit qu'on sépare du sel ammoniac par l'éther. La dissolution éthérée laisse après l'évaporation un sirop épais qui devient cristallin au contact de l'eau, et qu'on peut obtenir en plus gros cristaux par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. M. *Malaguti* a appelé ce corps *chlorosuccilamide*.

Il cristallise en prismes aciculaires incolores, qui ont peu de saveur et un arrière-goût douceâtre, qui fondent entre 86° et 87°, et donnent un liquide transparent qui entre en ébullition, et passe à la distillation à une température supérieure. Le produit qui passe à la distillation se solidifie dans le récipient en affectant la forme de prismes transparents, qui ensuite deviennent opaques, et ressemblent alors à l'amiante. Il est peu soluble dans l'eau froide, et très soluble dans l'alcool et l'éther. A froid, l'hydrate potassique n'en dégage point d'ammoniaque; mais, à l'aide de la chaleur, il en dégage beaucoup, et se comporte sous ce rapport comme une amide. La dissolution renferme ensuite un sel potassique, soluble dans l'alcool. Ce sel produit des précipités dans l'acétate plombique, le sulfate cuivrique, le chlorure mercurique et le nitrate argentique. Le sel argentique se dissout dans beaucoup d'eau, et s'en dépose en prismes déliés. Il ne produit pas de précipités dans les sels barytiques, magnésiques, manganeux et zinciques. Cet acide n'a pas été analysé à l'état isolé.

L'amide a fourni à l'analyse élémentaire :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	20,070	4	20,20
Hydrogène. . .	1,685	4	1,68
Nitrogène . . .	11,730	2	11,78
Chlore	59,445	4	59,59
Oxygène. . . .	7,070	1	6,78

Il est impossible d'après ces résultats de se faire une idée de la composition rationnelle de ce corps avant que l'on ait déterminé la composition et la capacité de saturation de l'acide qui est engendré par le dégagement d'ammoniaque sous l'influence de l'ébullition de l'amide avec l'hydrate potassique; car, si le nombre d'atomes indiqué est exact, l'on aurait C^4Cl^4O pour l'acide, après en avoir retranché les éléments de l'amidogène. M. *Malaguti* s'est trompé en lui attribuant la formule $C^4H^2Cl^4O$. Il

est probable, par conséquent, que le nombre des atomes élémentaires doit être doublé, et que l'acide renferme du nitrogène. M. *Malaguti* a désigné l'acide par acide *chlorosuccilique*.

4° *Par l'ammoniaque liquide.* La réaction est la même. L'éther chlorosuccinique, récemment préparé, se décompose très vivement au contact de l'ammoniaque liquide, tandis que celui qui est plus ancien exige le concours de la chaleur. On obtient de la chlorocarbamide qui se dépose à l'état cristallisé et du chlorosuccate ammonique, d'où l'acide peut être précipité par l'acide chlorhydrique.

5° *Par la distillation sèche.* A 290°, l'éther chlorosuccinique bout, et dégage de l'acide carbonique et une huile fumante, qui est un mélange d'aldéhyde chloré, d'acide trichloroxalique, d'acide chlorosuccique anhydre et de chloride oxalique. Les acides se dissolvent aisément dans l'eau, et laissent un résidu cristallisé de chloride oxalique, mélangé avec l'aldéhyde chloré. Pour séparer les acides contenus dans la dissolution, on peut décomposer l'acide trichloroxalique en la faisant bouillir avec de la potasse en excès, et précipiter ensuite l'acide chlorosuccique au moyen d'acide chlorhydrique en excès, avec lequel on fait digérer la dissolution.

La science doit une grande reconnaissance à M. *Malaguti* pour ce beau travail, dans lequel toutes les expériences témoignent qu'il n'a épargné ni la peine ni l'exactitude la plus consciencieuse. La manière dont j'ai expliqué les métamorphoses n'est pas celle que M. *Malaguti* a employée qui aurait trop allongé le compte-rendu des faits, et lui aurait peut-être ôté la clarté qu'il a acquise par les opinions que j'ai exposées. M. *Malaguti* a reconnu pour un grand nombre de cas l'inexactitude de la théorie des types, et a combattu les résultats auxquels elle aurait conduit; cependant, il ne s'est pas entièrement affranchi de cette opinion théorique, d'où il résulte naturellement que ses explications sont boiteuses, et rendent la lecture de ce beau travail plus difficile.

URÉTHANE; CARBAMIDATE ÉTHYLIQUE. — L'on sait, d'après les expériences de M. *Dumas*, que l'acichloride carbonique, $\ddot{C} + CGl^2$, produit avec l'alcool anhydre un éther que M. *Dumas* a appelé éther chloroxalique (Rapport 1835, p. 351, éd. s.), parce qu'ayant supposé, par le calcul, le poids atomique moitié plus faible qu'il n'est réellement, il semblait contenir de l'oxyde éthylique, et une combinaison d'acide oxalique et de chlore, $C^4H^{10}O + \ddot{G}\,Gl$.

Cet éther possède un poids atomique deux fois plus élevé que cette formule ne le suppose; il est composé de 2 at. de carbonate éthylique copulés avec 1 at. d'acichloride carbonique $= 2\,(C^4H^{10}O + \ddot{C}) + \ddot{C}\,CGl^2$. On peut le considérer comme contenant un acide formé de 2 at. d'acide carbonique copulés avec 1 at. d'acichloride carbonique.

Quand on le traite par l'ammoniaque caustique, l'acichloride carbo-

nique se décompose de telle façon avec l'ammoniaque, que 1 at. de $\ddot{C}\,\overline{C}l^2$ et 4 équivalents d'ammoniaque donnent naissance à 2 équivalents de chlorure ammonique, 2 at. d'oxyde carbonique et 2 équivalents d'amidogène, dont les deux derniers se réunissent pour former 2 at. de carbamide, c'est-à-dire l'amide de l'acide carbonique, $\overline{N}H^2\dot{C}$. Ces deux atomes se combinent, comme copule, chacun avec un atome de carbonate éthylique, et produisent 2 atomes de carbamidate éthylique, $C^4H^{10}O + \ddot{C}\,\overline{N}H^2\dot{C}$, correspondant à l'oxamidate éthylique $= C^4H^{10}O + \ddot{\overline{C}}\,\overline{N}H^2\ddot{\overline{C}}$, que nous connaissons, et qu'on appelait autrefois oxaméthane. Cette manière d'envisager la composition de cette classe d'éthers a déjà été exposée dans le Rapport 1835, p. 355, éd. s.; elle est si claire que je n'hésite pas à déclarer qu'on réussira plus tard à produire des combinaisons de l'acide carbamidique avec d'autres bases.

J'ai cru devoir entrer dans ces détails pour faire comprendre plus facilement l'explication de l'expérience suivante de M. *Cahours*. Lorsqu'on mélange dans un flacon des volumes égaux de carbonate éthylique et d'ammoniaque caustique, qu'on bouche le flacon, et que l'on abandonne le mélange à lui-même jusqu'à ce que l'éther soit entièrement dissous, et qu'enfin on évapore la dissolution sur de l'acide sulfurique, elle dépose des cristaux bien déterminés de carbamidate éthylique.

M. *Cahours* a trouvé par l'analyse que ces cristaux étaient composés de $C^6H^{14}N^2O^4$; formule qui renferme exactement les mêmes nombres d'atomes élémentaires que le carbamidate éthylique. L'explication de la formation de ce corps est bien simple. L'un des deux atomes de carbonate éthylique se décompose aux dépens de 1 équivalent d'ammoniaque en 1 at. de carbamide, qui se combine avec l'autre atome de carbonate éthylique, tandis que les 2 at. d'eau nouvellement formés convertissent l'oxyde éthylique mis en liberté en alcool. C'est exactement la même réaction que celle que l'ammoniaque produit sur l'oxalate éthylique.

C'est avec une certaine satisfaction que je suis entré dans quelques détails sur l'explication de la composition de ces produits de l'action du chlore sur les éthers, et j'espère avoir réussi à démontrer d'une manière parfaitement claire que, si l'on a soin de se laisser guider par l'expérience que nous avons acquise sur les phénomènes de la nature inorganique, les idées acquièrent une simplicité et une clarté qu'elles sont bien loin d'atteindre lorsqu'on les expose du point de vue de la métalepsie, qui est celui sous lequel jusqu'à présent presque tous les chimistes ont essayé de les envisager et de les embrouiller.

SULFOCARBONATE ÉTHYLIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 448, j'ai rendu compte de la découverte du sulfocarbonate éthylique neutre

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 141.

par M. *Zeise*, que ce chimiste avait eu la bonté de me communiquer dans une lettre. Ce travail vient d'être publié (1), et contient encore quelques faits dont il n'a pas été question précédemment. Quand on dissout le sulfocarbonate éthylique neutre dans de l'alcool anhydre contenant de l'hydrate potassique, il se décompose de telle façon que le carbone s'oxyde à la fois aux dépens de l'oxyde éthylique et de 1 at. d'eau, et produit de l'acide carbonique qui se précipite sous forme de carbonate potassique. Les atomes de soufre se partagent entre l'éthyle et l'hydrogène, et donnent naissance à du sulfhydrate éthylique $C^4H^{10}S + HS$ (mercaptan), qu'on peut obtenir en dissolution alcoolique concentrée en chassant le quart de l'alcool par la distillation ; le produit de la distillation renferme ensuite le sulfhydrate éthylique en dissolution.

Il a été dit précédemment qu'à la formation du sulfocarbonate éthylique sous l'influence de l'iode, il se séparait 1 at. de carbone et 1 at. d'oxygène, sans occasionner un dégagement d'oxyde carbonique, et sans qu'on sût ce qu'ils devenaient. Dans le Mémoire cité plus haut, M. *Zeise* a fait observer que, si l'on distille la liqueur alcoolique, avec laquelle on a lavé le sulfocarbonate éthylique, il reste ensuite dans la cornue une liqueur, dont on peut séparer du sulfocarbonate éthylique au moyen de l'eau et avec le concours de la chaleur ; dans le produit de la distillation, au contraire, l'eau précipite un corps blanc pulvérulent en petite quantité, et un corps oléagineux, jaune-pâle, transparent et brillant, qui paraît contenir, outre du sulfocarbonate éthylique, un oxy-iodure carbonique, qu'il n'a pas réussi à isoler de manière à l'analyser, mais qui semble indiquer ce que le carbone et l'oxygène sont devenus.

Phosphite amylique. — M. *Würtz* (2) a décrit le biphosphite amylique. Pour le préparer, on mélange des volumes égaux de chlorure phosphoreux et d'alcool amylique en ayant soin de refroidir fortement ; ensuite l'on ajoute de l'eau peu à peu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique. Pendant cette dernière opération, il se sépare un corps oléagineux, qu'on lave bien avec de l'eau, et qui est un mélange de phosphite neutre et de biphosphite amylique, dont on peut extraire le dernier au moyen d'une dissolution de carbonate sodique moyennement concentrée. On lave la partie insoluble avec de l'eau, et on la sèche ensuite dans le vide à 100°.

Le *phosphite amylique neutre* est un liquide incolore, qui a presque la même odeur que l'alcool amylique, et dont la saveur est mordicante. La pesanteur spécifique en est 0,967 à 10°. Il ne distille qu'à une température très élevée, et éprouve alors une décomposition partielle. La po-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 304.

(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 133.

tasse le décompose à l'aide de l'ébullition en acide phosphoreux et alcool amylique. Il réduit le nitrate argentique, se combine avec le chlore, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et se compose de 2 at. d'oxyde amylique et 1 at. d'acide phosphorique; M. *Würtz* y suppose, en outre, 1 at. d'eau, ce qui toutefois n'a point été prouvé par l'analyse.

Le *biphosphite amylique* se précipite de la dissolution sodique quand on le mélange avec de l'acide chlorhydrique. Il est acide, et peut se combiner avec d'autres bases. Il se décompose à la longue sous l'influence de l'humidité de l'air en alcool amylique et acide phosphoreux, et ne produit plus ensuite une dissolution claire avec l'eau. Par la distillation, il se détruit.

ACIDE SULFOSULFAMYLIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 457, j'ai mentionné des expériences que M. *Krutzsch* a faites sous la direction de M. *Erdmann*, et qui ont démontré l'existence du sulfhydrate sulfamylique (mercaptan amylique). Ces expériences ont engagé M. *Gerathewohl* (1) à examiner, sous la direction de M. *Erdmann*, l'action de l'acide nitrique sur ce corps, pour la comparer à celle qu'il exerce sur le sulfhydrate sulféthylique, qui a été décrite par MM. *Lœwig* et *Weidmann* (Rapport 1840, p. 295, et 1841, p. 204). Ces chimistes avaient obtenu un acide sulfurique copulé, qui contenait 1 at. d'éthyle (C^4H^{10}), 2 at. de soufre et 4 at. d'oxygène. M. *Gerathewohl* a préparé, au moyen du sulfhydrate sulfamylique, un acide correspondant, qui est composé de 1 at. d'amyle ($C^{10}H^{22}$), 2 at. de soufre et 4 at. d'oxygène.

L'acide nitrique de 1,25 D agit à froid très lentement sur le sulfhydrate sulfamylique; mais, sous l'influence d'une douce chaleur, la réaction est tumultueuse; de sorte qu'il convient d'opérer dans une cornue tubulée; de n'ajouter la combinaison amylique que par très petites portions; de refroidir fortement le récipient, et de cohober ce qui passe à la distillation, et qui sans cela serait perdu. Il paraît toutefois que l'acide nitrique ne décompose pas de la même manière la totalité de la combinaison amylique : car, lorsque la réaction est terminée, il reste une huile jaune qui ne se dissout pas, et qui, selon les données, renferme du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'oxygène; mais il n'est point dit si, par une nouvelle addition d'acide nitrique, elle ne se décomposerait pas. Cette huile ayant été séparée, on évapore la liqueur acide au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle ne répande plus l'odeur de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, et l'on obtient ensuite le nouvel acide sous forme d'un sirop épais et incolore. Il ne renferme qu'une faible quantité d'acide sulfurique, de sorte qu'il est suffisamment pur pour la plupart des usages qu'on en veut faire. Toutefois, on peut éloigner l'acide sulfurique en traitant l'a-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 447.

cide par du carbonate plombique, filtrant la dissolution, précipitant le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, et évaporant de nouveau. M. *Erdmann* a appelé cet acide *acide sulfosulfamylique*. On ne peut pas l'obtenir à l'état cristallisé ni à l'état solide ; il a une saveur acide très prononcée et une odeur particulière. Il se combine avec les bases ; chasse l'acide carbonique des carbonates, et donne naissance à des sels solubles, qui ressemblent généralement aux sels correspondants de la combinaison éthylique.

Les sels barytique, plombique et argentique ont été analysés ; les deux premiers contiennent de l'eau, mais le sel argentique est anhydre, et correspond à la formule $\dot{A}g + C^{10}H^{22}S^{2}O^{4}$.

La manière la plus simple de représenter la composition de cet acide est $\dot{A}g + \dddot{\bar{S}} + C^{10}H^{22}O$; cependant l'on ne connaît pas d'acide formé de 2 at. de soufre et 3 at. d'oxygène, et l'on ne doit pas y supposer un acide de cette nature avant que l'on sache qu'il en existe un semblable, bien qu'il ne soit pas invraisemblable qu'il puisse exister un acide hypodithyonique de cette forme.

Si, d'un autre côté, l'on suppose que cet acide est un acide sulfurique copulé, la copule doit contenir 1 at. d'amyle avec 1 at. d'oxygène et 1 at. de soufre, qui suffiraient chacun séparément pour produire avec l'amyle, de l'oxyde amylique ou du sulfure amylique. On pourrait encore supposer que la copule est une combinaison de bi-oxyde amylique et de bisulfure amylique, et que cet oxysulfure est copulé avec 2 at. d'acide sulfurique. Dans ce cas, on aurait un acide bibasique qui s'accorde également avec les résultats analytiques. Il n'y a du reste aucune possibilité de décider si cette dernière hypothèse est plus exacte que les précédentes.

Les *sels potassique* et *ammonique* cristallisent en lames incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel barytique* cristallise par l'évaporation spontanée en lames transparentes, grasses au toucher. Une dissolution chaude et saturée se fige par le refroidissement. Ce sel contient 1 at. d'eau de cristallisation ; il se dissout dans 10 p. d'eau à + 19°, et tournoie à la surface de l'eau comme le butyrate barytique. Il se dissout aussi dans l'alcool, et mieux à chaud qu'à froid. A 100°, il perd de l'eau, et supporte une température de 160° sans se décomposer.

Le *sel plombique* cristallise en masses rayonnées lamelleuses. La dissolution bouillante et saturée de ce sel se solidifie par le refroidissement. Il contient 10 atomes d'eau de cristallisation, dont il perd 9 at. entre 110° et 120°. Il est soluble dans l'alcool.

Le *sel cuivrique* cristallise en tables vert-bleuâtre, qui perdent de l'eau par la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, et deviennent opaques.

Le *sel argentique* cristallise en tables rhomboïdales incolores. La dissolution bouillante et saturée se prend par le refroidissement en masse analogue au blanc d'œuf coagulé ; mais, au microscope, elle paraît composée d'un feutre de filaments très déliés.

FERMENTOLEA. — M. *Bley* (1) a préparé deux nouvelles huiles volatiles par la fermentation (Rapport 1843, p. 262). L'une d'elles a été engendrée par la fermentation dans l'eau de 104 livres de feuilles fraîches de *salix pentandra*. Pour recueillir l'huile, on a distillé le mélange après la fermentation, on a saturé le produit de la distillation par du sel marin, et l'on a extrait l'huile de cette dissolution par l'éther, qui en a laissé 1 drachme après la distillation. Cette huile est jaune ; elle a une odeur d'osier très prononcée, mais qui rappelle en même temps le castoréum : elle est plus légère que l'eau, très volatile, brûle avec une flamme claire peu fuligineuse, et ne laisse qu'un faible résidu de charbon ; elle rougit le papier de tournesol ; elle est un peu soluble dans l'eau, et beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles ; elle se combine avec la potasse et l'ammoniaque, et forme une masse savonneuse d'où les acides la séparent sans altération. L'acide sulfurique et l'acide nitrique la résinifient. Elle dissout l'iode ; quand on agite cette dissolution avec de l'eau, l'huile s'en sépare avec son odeur primitive.

La seconde a été obtenue au moyen des feuilles du plantain (il n'a pas spécifié l'espèce, bien que le nom de wegebreitblætter s'applique également aux trois espèces *plantago major*, *media* et *lanceolata*). 58 livres de feuilles ont été traitées comme il a été dit plus haut, et ont fourni 50 grains d'une huile jaune brunâtre transparente, dont l'odeur était éthérée et rappelait l'essence de moutarde, et la saveur épicée, douceâtre et brûlante. Cette huile est encore plus volatile que la précédente ; elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences ; elle produit avec la potasse et l'ammoniaque une combinaison savonneuse, et en est séparée par les acides ; mais elle perd un peu de sa fluidité dans cette opération. L'acide sulfurique la résinifie, et l'eau en sépare une résine qui a la même odeur que l'huile. L'acide nitrique fumant la dissout avec effervescence, mais sans grand développement de chaleur ; l'eau rend cette dissolution laiteuse, d'un jaune verdâtre ; mais elle redevient claire plus tard. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans cette dissolution ; la liqueur devient vert-brunâtre, et répand l'odeur de musc artificiel. L'iode s'y dissout, et l'eau sépare des lamelles de cette dissolution.

PRODUITS DE LA FERMENTATION PUTRIDE. — EXPÉRIENCES SUR LA PUTRÉFACTION. — Dans le Rapport précédent, p. 468, j'ai mentionné des

(1) Archiv der Pharm., XL, 129.

expériences importantes de M. *Helmholtz* sur la cause agissante dans la putréfaction des matières organiques, qui ont montré que l'air amène des spores invisibles d'êtres organisés qui, servant de ferment, donnent naissance à la putréfaction, qui elle-même favorise le développement de cryptogames et d'infusoires, dont l'action vitale accélère la marche de la putréfaction. M. *Mitscherlich* (1) a fait quelques expériences sur ce sujet, mais il a procédé plus simplement. Les matières qu'il a abandonnées à la putréfaction ont été introduites dans des ballons avec de l'eau, et ont été préalablement portées à l'ébullition pour détruire tout germe de vie; ensuite, pour avoir des termes de comparaison, quelques ballons ont été laissés ouverts, et les autres ont été recouverts par du papier à filtre de Grycksbo (Suède), qui a été collé autour de l'ouverture. Dans les ballons ouverts, le phénomène de la putréfaction n'a pas tardé à se développer avec les moisissures et les champignons qui l'accompagnent ordinairement, et a fait des progrès rapides, tandis que dans les ballons dans lesquels l'air ne pouvait se renouveler qu'à travers le papier, et était pour ainsi dire filtré par les pores, l'on n'a aperçu au bout de plusieurs mois aucun mouvement de ce genre.

ACIDES HUMIQUES. M. *Hermann* (2) a cherché à se justifier à l'égard des objections que M. *Mulder* lui avait faites sur les nombreuses espèces d'acides humiques qu'il avait signalées (Rapport 1842, p. 288, et 1844, p. 318). Cette question importante est encore loin d'être résolue par des expériences d'une manière assez satisfaisante pour que des opinions différentes ne puissent pas exister et être défendues. Bien que les objections de M. *Hermann* n'ébranlent pas beaucoup les conclusions de M. *Mulder*, il s'en trouve cependant quelques unes qui méritent l'attention; je citerai entre autres comme exemple la remarque que l'acide humique du sucre que l'on dissout dans la potasse caustique éprouve un changement dans sa composition, sous l'influence de l'hydrate potassique, et qu'il se convertit en un acide plus fort, que l'acide acétique ne précipite plus, tandis que l'acide humique qu'on dissout dans du carbonate potassique conserve la même composition, et continue à être précipité par l'acide acétique. Une comparaison rigoureuse de la composition de ces deux acides aurait bien avancé la question.

BEURRE DE BOG, ACIDE GRAS NATIF. — Dans les tourbières d'Irlande, on trouve une matière connue sous le nom de beurre de bog (*bog butter*), sur laquelle M. *Luck* (3) a fait quelques expériences.

Cette matière est blanche, très légère, et a une odeur particulière; elle

(1) Monat. Bericht der K. Preus. Akad. der Wissenschaften, juin 1845, p. 202.

(2) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 156.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 125.



est très soluble dans l'alcool bouillant et s'en dépose, pendant le refroidissement, en masse composée d'aiguilles fines. Elle fond à 51°; elle rougit le papier de tournesol et est un acide qui n'a pas reçu de nom particulier, et qu'on pourrait appeler *acide bogique*. Voici les résultats qu'il a fournis par l'analyse (C = 75,83) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75,05	33	75,30
Hydrogène. . .	12,56	66	12,52
Oxygène. . . .	12,39	4	12,18

Il se combine avec les alcalis, et produit, avec les terres et les oxydes métalliques, des sels peu solubles. Les sels barytique et argentique ont été analysés :

	SEL BARYTIQUE.				SEL ARGENTIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.		Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone .	59,65	33	59,91		53,45	33	53,50
Hydrogène	9,62	64	9,66		8,61	64	8,63
Oxygène .	7,72	3	7,27		6,68	3	6,49
Baryte. .	23,01	1	23,16	Oxyde argentique	31,26	1	31,38

La formule de l'acide cristallisé est par conséquent $\dot{H} + C^{33}H^{64}O^{3}$.

Quand on traite cet acide par l'hydrate potassique, il produit une combinaison qui ressemble parfaitement au savon d'un acide gras, et qui en est séparée par le chlorure sodique. Pour obtenir l'acide à l'état de pureté, on purifie d'abord le sel potassique en le dissolvant, filtrant la dissolution et le précipitant une couple de fois de suite, puis en précipitant l'acide de la dissolution du sel potassique. Cependant on obtient l'acide plus sûrement à l'état de pureté en précipitant le sel potassique par un sel plombique et en traitant le nouveau sel plombique par l'éther, qui en extrait un corps oléagineux, que l'acide retient avec opiniâtreté. On décompose ensuite le sel plombique par de l'acide chlorhydrique, on lave l'acide, et on l'obtient pur après quelques cristallisations dans l'alcool. Il possède toutes les propriétés d'un acide gras.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. — M. *Pierre* (1) a déterminé exactement la pesanteur spécifique et le point d'ébullition de l'esprit de bois, après s'être assuré de sa composition par l'analyse élémentaire.

ESPRIT DE BOIS. — Pour la pesanteur spécifique de l'esprit de bois à 0°, il a trouvé 0,82084, qui est la moyenne de deux expériences qui coïncidaient presque complétement. Le point d'ébullition à 0m,759 est + 66°,3. Ce dernier est toutefois assez difficile à déterminer exactement, parce que

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 154.

l'esprit de bois ne bout pas tranquillement, mais donne lieu à des soubresauts qui entraînent des variations d'un degré, que l'on ne peut guère prévenir en introduisant une poudre dans le liquide.

BROMURE MÉTHYLIQUE. — M. *Pierre* (1) recommande la méthode suivante pour préparer le bromure méthylique : On dissout dans une cornue tubulée, munie de son récipient et maintenue à une température inférieure à + 6°,50 p. de brome dans 200 p. d'esprit de bois, et l'on y ajoute peu à peu 7 p. de phosphore, en petits morceaux bien secs. Ensuite on laisse la température s'élever à 7° ou 8°. Le phosphore ne tarde pas à réagir sur le brome, et fond en produisant une élévation de température ; on refroidit alors de nouveau la masse au-dessous de + 6°, on décante le liquide dans une autre cornue tubulée, dans laquelle on ajoute le produit qui a passé à la distillation pendant l'opération précédente. L'on met ensuite cette cornue en communication avec un réfrigérant que l'on refroidit fortement, et l'on continue la distillation à une température basse, pour éviter des soubresauts et une trop forte ébullition, qui feraient manquer la préparation. Le produit qui passe est du bromure éthylique et de l'esprit de bois, qui sont acides par la présence d'acide bromhydrique. Ce produit ayant été refroidi à 0°, on le mélange avec de l'eau à la glace, qui précipite le bromure méthylique, qu'on lave d'abord avec de l'eau à 0° alcalinisée, puis avec de l'eau pure, et qu'on sèche ensuite à 0° sur du chlorure calcique. Au bout de 24 heures, on le distille dans un bain-marie à + 20° ou 25°, on le recueille dans un récipient contenant du chlorure calcique, et enfin on le distille de nouveau seul à une température qui ne doit pas dépasser + 22°.

Le bromure méthylique est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée pénétrante, qui rappelle l'ognon. La pesanteur spécifique en est 1,66443. Il conserve toute sa fluidité à — 35°,5 ; il bout à + 13° environ, sous la pression de 0m,759. On ne peut pas en déterminer le point d'ébullition avec précision, parce que l'ébullition est toujours accompagnée de soubresauts.

IODURE MÉTHYLIQUE. — La pesanteur spécifique de l'iodure méthylique à 0° est 2,19922. Il reste transparent et liquide à — 35°,43, et bout à 43°,8, sous la pression de 0m,750. La vapeur de l'iodure méthylique provoque les larmes, et quand on l'aspire elle agace les dents et détermine une forte salivation.

ACÉTATE MÉTHYLIQUE. — La pesanteur spécifique de l'acétate méthylique à 0° est 0,86684 ; ce nombre est la moyenne de trois pesées, qui ne différaient que par la quatrième décimale. Il reste liquide à — 34°,3 ; il bout à + 59°,5 sous la pression de 0m,761 ; mais il faut introduire du verre pilé sec dans le liquide, si l'on veut éviter les soubresauts.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 378.

Si l'on applique les idées de M. *Kopp* aux données de M. *Pierre* sur le formiate éthylique et l'acétate méthylique, on trouve qu'il s'écarte de la loi de M. *Kopp*, ainsi que ce dernier l'avait signalé à l'égard de l'alcool et de l'esprit de bois.

	Pesanteur spécif. à 0°.	Point d'ébullition.
Formiate éthylique. . .	0,9356	+ 52°9 à 0^{m},752
Acétate méthylique. . .	0,86684	59°,5 à 0^{m},761

Citrate méthylique. — M. *Saint-Evre* (1) a préparé le citrate méthylique. Dans ce but, il a dissous de l'acide citrique dans de l'esprit de bois, a saturé cette dissolution par du gaz acide chlorhydrique, et l'a ensuite soumis à la distillation. Au commencement, il passait de l'esprit de bois, du chlore méthylique et de l'acide chlorhydrique, et ensuite vers 90° une liqueur jaunâtre qui, au bout de 24 heures, a déposé des cristaux de 3 à 4 centimètres de longueur. Ces cristaux ont été analysés et ont fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	46,03	18	46,45
Hydrogène. . .	6,02	28	5,18
Oxygène. . . .	47,90	14	47,87

= $C^2H^6O + C^4H^2O^3 + 2\ (C^2H^6O + C^4H^4O^4)$; formule qui représente une combinaison de 2 atomes de citrate méthylique avec 1 atome d'aconitate méthylique.

Le liquide qui a déposé ces cristaux est une autre combinaison méthylique dont on a simplement indiqué les résultats analytiques :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	43,12	16	43,63
Hydrogène. . .	6,13	24	5,45
Oxygène. . . .	50,75	14	50,92

Il renferme par conséquent $2\ (C^2H^6O + C^4H^4O^4) + C^4H^4O^4$, c'est-à-dire 1 atome d'acide citrique anhydre, ou 1 atome d'acide aconitique hydraté, combiné avec 2 atomes de citrate méthylique.

Caprylate méthylique. — M. *Fehling* (2) a préparé et analysé le caprylate méthylique. Pour l'obtenir, on dissout 1 p. d'acide caprylique dans 1 p. d'esprit de bois; on y ajoute 1/2 p. d'acide sulfurique, et l'éther se sépare de lui-même au bout de quelques heures. Il est liquide, et a une odeur aromatique qui rappelle l'esprit de bois. La pesanteur spécifique en est 0,882; la température n'a pas été indiquée. La densité de

(1) L'Institut, n° 626, p. 460.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 405.

sa vapeur est 5,45, soit par l'expérience, soit par le calcul, dans la supposition que les éléments soient condensés à 4 volumes. Il est composé de $C^2H^6O + C^{16}H^{30}O^3$.

Caproate méthylique. — M. *Fehling* a trouvé que le caproate méthylique se forme de la même manière que le précédent, sauf qu'il est nécessaire de chauffer le mélange. Il ressemble parfaitement au caprylate. La pesanteur spécifique en est 0,8977 à + 18°. La densité de sa vapeur est 6,006 par l'expérience, et 5,983 d'après le calcul, en supposant une condensation à 3 volumes. Il est composé de $C^2H^6O + C^{12}H^{22}O^3$.

Cyanate méthylique — M. *Woehler* (1) a signalé que l'esprit de bois forme, avec l'acide cyanique, un éther semblable à celui dont il a été question plus haut dans les combinaisons éthyliques, et qui est composé de $C^2H^6O + C^2H^4N^2O^3$. Il n'a, du reste, pas fait connaître d'autres détails.

Draconate méthylique. — M. *Cahours* (2) a préparé le draconate méthylique. Dans ce but, il a dissous 1 p. d'acide draconique dans 2 p. d'esprit de bois, y a ajouté 1 p. d'acide sulfurique, et a soumis le mélange à la distillation. Il passe d'abord un peu d'esprit de bois, puis vient un liquide huileux, qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. On lave ces cristaux avec une dissolution faible de carbonate sodique, ensuite avec de l'eau pure, et enfin on le soumet à 2 ou 3 cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther.

Le draconate méthylique cristallise en grandes écailles blanches et brillantes, qui ont une odeur d'anis agréable, et une saveur brûlante. Il fond entre 46° et 47°, et cristallise par le refroidissement. Il bout à une température élevée, mais il passe sans altération à la distillation. Il ne se combine pas avec les alcalis, et en est décomposé en acide draconique et en esprit de bois. Il est composé de $C^2H^6O + C^{16}H^{14}O^5$.

Avec le chlore, le brome et l'acide nitrique, il produit, comme la combinaison éthylique correspondante, du chlorodraconate, bromodraconate et du nitrodraconate méthylique. On peut obtenir ces combinaisons, soit en faisant agir ces corps sur le draconate méthylique, soit en traitant les acides par l'esprit de bois et l'acide sulfurique.

M. *Cahours* a plus spécialement étudié et analysé le bromodraconate et le nitrodraconate méthylique. Le bromodraconate méthylique cristallise en petits prismes transparents et incolores, qui fondent à une température peu élevée, qui sont insolubles dans l'eau, plus solubles dans l'esprit de bois chaud que dans l'esprit de bois froid, et peu solubles dans l'éther. La potasse le décompose de la manière ordinaire. Il est composé de $C^2H^6O + C^{16}H^{12}Br^2O^3$.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 371.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 493.

Le nitrodraconate méthylique cristallise en grandes lames jaunâtres, qui fondent à 100°, et subliment à une température supérieure ; il est peu soluble à froid dans l'esprit de vin et dans l'esprit de bois, s'y dissout beaucoup mieux à chaud, et est insoluble dans l'eau. La potasse le décompose. Il renferme $C^2H^6O + C^{16}H^{12}O^4 \ddot{\dot{N}}$.

LÉCANORATE MÉTHYLIQUE. — M. *Schunk* (1) a étudié le lécanorate méthylique. Pour l'obtenir, il suffit de faire bouillir la dissolution de l'acide dans l'esprit de bois et d'évaporer à siccité au bain-marie. On reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante, qui le dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles soyeuses. On peut le sublimer. Il ressemble à la combinaison éthylique, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau que cette dernière. La partie qui ne se dissout pas dans l'eau sous l'influence de l'ébullition, y fond. Il se combine avec les bases salifiables, comme la combinaison éthylique, et, de même que cette dernière, il se décompose quand on le fait bouillir dans la potasse caustique, et produit de l'orcine.

BUTYRAL ; SES MÉTAMORPHOSES PAR LE CHLORE. — Dans le Rapport prédédent, p. 467, il a été question d'une huile volatile qu'on obtient par la distillation du butyrate calcique, qui a été désignée par butyral, et qui est composée de $C^8H^{16}O^2$. M. *Chancel* (2) a montré que, sous l'influence du chlore, ce corps échange de l'hydrogène contre du chlore dans trois proportions différentes, savoir, un, deux et quatre équivalents d'hydrogène contre le même nombre d'équivalents de chlore.

Le *chlorobutyral*, $C^8H^{14}Cl^2O^2$, s'obtient en exposant le butyral à l'action du chlore à la température ordinaire, et à la lumière diffuse, jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de changement, ce qui arrive ordinairement après une couple d'heures. On fait ensuite passer un courant d'acide carbonique dans la combinaison chlorée, tant qu'il entraîne du chlore libre ou de l'acide chlorhydrique, et enfin on soumet le chlorobutyral à deux ou trois distillations successives. Le chlorobutyral est un liquide incolore dont l'odeur est irritante, et provoque les larmes. Il bout à 141°. Il tombe au fond de l'eau, dans laquelle il est insoluble, mais il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces dissolutions ne précipitent pas le nitrate argentique.

Le *bichlorobutyral*, $C^8H^{12}Cl^4O^2$, se prépare de la même manière, mais exige le concours de la lumière solaire. La réaction du chlore est achevée au bout de trois heures. On le traite ensuite comme le précédent, auquel il ressemble, sauf à l'égard du point d'ébullition, qui est situé vers 200°.

Le *quadrichlorobutyral*, $C^8H^8Cl^8O^2$, s'obtient de la même manière,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 268.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 348.

mais sous l'influence « d'un soleil brûlant. » M. *Chancel* n'a pas indiqué comment il distingue la lumière directe du soleil d'avec un soleil brûlant; pour ma part, je ne peux pas le deviner. Ce corps est un liquide visqueux, pesant, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose par l'ébullition.

Quand on mélange le butyral peu à peu, avec 1 1/2 p. de chloride phosphorique, ce dernier se décompose, et l'on obtient ensuite, par la distillation à une douce chaleur, des flots d'acide chlorhydrique et un liquide huileux. On arrête la distillation lorsque le résidu, dans la cornue, noircit et se boursoufle. On lave le produit de la distillation avec une dissolution de carbonate sodique, puis avec de l'eau pure; on le sèche ensuite sur du chlorure calcique et on le distille.

Ce corps est un liquide incolore très fluide, d'une odeur pénétrante, d'une saveur brûlante, et qui bout à 100°. Il nage sur l'eau sans s'y dissoudre, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions ne précipitent pas le nitrate argentique. Il est composé de $C^8H^{14}Cl$, et renferme par conséquent le carbone et l'hydrogène dans le même rapport que l'acide butyrique, mais ils sont combinés avec du chlore. M. *Chancel* l'a appelé chlorure de butyrène chloré ou chlorobutyrase.

MÉTAMORPHOSES DE LA QUINONE PAR LA POTASSE. — M. *Woskresensky* (1) a examiné la réaction de la potasse sur la quinone. Quand on mélange une dissolution de quinone avec de la potasse, elle absorbe l'oxygène de l'air, et produit une liqueur brun noir foncé, d'où les acides précipitent un acide brun, analogue à l'humine, qui est composé de :

Carbone	56,650
Hydrogène	3,229
Oxygène	40,121

et que M. *Woskresensky* représente par $C^{25} H^{18} O^{13}$. Cette formule n'a pas grande valeur; car elle suppose plus d'hydrogène que l'analyse n'en a fourni, et a été établie sans que la capacité de saturation de l'acide ait été déterminée.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac dans la quinone, elle devient verte, dégage de l'eau, et produit finalement une masse cristallisée vert-émeraude, pour laquelle il a calculé la formule $C^{25} H^{24} N^4 O^2$, d'après la quantité de carbone et d'hydrogène qu'il a obtenue d'après l'analyse. Il considère cette combinaison comme une amide, sans indiquer les raisons sur lesquelles il se fonde. Au contact de l'eau elle se décompose comme une dissolution de quinone dans la potasse.

VALÉRAL. — M. *Chancel* (2) a décrit une huile volatile qui se forme

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIV, 251.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 444.



par la distillation sèche du valérate barytique, et qu'il a désignée par *valéral*. On l'obtient directement d'une grande pureté; cependant il est nécessaire de la soumettre encore à une couple de distillations, en recueillant séparément ce qui passe vers 112°.

Elle est incolore, très fluide; l'odeur en est forte; la saveur brûlante; la pesanteur spécifique 0,820 à + 22°, et le point d'ébullition + 110°. Elle est insoluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	69,8	10	69,8
Hydrogène	11,8	20	11,6
Oxygène.	18,4	2	18,6

$C^{10} H^{20} O^2$ est à $C^{10} H^{18} O^3$ ce que l'essence d'amandes amères est à l'acide benzoïque, c'est-à-dire qu'elle renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus et 1 atome d'oxygène de moins que l'acide. La densité de sa vapeur est 2,93 d'après l'expérience et 2,96 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes.

Le valéral s'oxyde facilement aux dépens de corps oxydants, absorbe 2 atomes d'oxygène, et se convertit en acide valérique hydraté. L'acide nitrique l'oxyde, et le convertit en un acide nitrique copulé, que M. *Chancel* a appelé acide nitrovalérique, mais qu'il n'a pas encore étudié d'une manière plus approfondie.

ENANTHAL. — M. *Bussy* (1) a décrit et étudié une huile volatile, qu'on obtient par la distillation de l'huile de ricin. Il l'a appelée *énanthol*, parce qu'elle est à l'acide énanthique ce que le valéral est à l'acide valérique; mais il faut la désigner par *énanthal*, pour mettre plus d'uniformité dans la dénomination.

Je dois faire observer à cette occasion, pour prévenir une confusion, que l'acide énanthique $C^{14} H^{26} O^2$, découvert par MM. *Liebig* et *Pelouze* (Rapport 1837, p. 304, éd. s.), a été désigné plus tard par acide énantheux, lorsque M. *Laurent* a découvert l'acide azoléique $C^{14} H^{26} O^3$ (Rapport 1842, p. 165), qui doit être appelé acide énanthique. Il est possible, à la vérité, qu'il soit inexact de considérer ces deux acides comme des degrés d'oxydation différents du même radical, et que le radical du corps acide soit différent dans les deux acides, tandis que la copule de l'un contiendrait ce qui manque à l'autre; mais cette nomenclature a été maintenant adoptée.

Pour obtenir l'énanthal, on distille l'huile de ricin, qui fournit dans le récipient un peu d'eau, qu'on décante, et une huile jaune. On soumet en-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 321.

suite cette huile à une nouvelle distillation avec de l'eau ; alors l'énanthal passe avec les vapeurs d'eau, et il reste dans la cornue les acides gras de l'huile de ricin, que l'on connaît, et de l'eau.

On agite le produit de la dissolution avec de la potasse caustique diluée, pour enlever l'acroléine et les acides gras qui auraient pu passer à la distillation ; on le distille de nouveau avec de l'eau, et ensuite à l'état isolé, en recueillant séparément le produit, qui passe lorsque le point d'ébullition est 155° ou 158°. Pour achever d'enlever l'eau, si cela est nécessaire, on le met en contact avec du chlorure calcique fondu.

L'énanthal est un liquide incolore très fluide dont l'odeur est pénétrante, aromatique et plutôt agréable, et dont la saveur est douceâtre d'abord, et ensuite très âcre. Il réfracte fortement la lumière, la pesanteur spécifique en est 0,8271 à + 7° ; il ne se solidifie pas à une température de quelques degrés inférieure à 0° ; il bout entre 155° et 158°, passe à la distillation, et laisse un résidu coloré qui contient de l'acide libre, lors même qu'on prend les précautions nécessaires pour opérer à l'abri de l'air. La densité de sa vapeur est 4,10 d'après l'expérience, et 4,002 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes. Il est insoluble dans l'eau, mais il lui communique son odeur. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Quand on agite l'énanthal avec de l'eau, il en dissout une petite quantité ; il entre ensuite en ébullition à 100°, mais c'est principalement de la vapeur d'eau qui se dégage. Lorsqu'on expose l'énanthal hydraté à une température inférieure à 0°, il produit une combinaison cristallisée qui se maintient solide entre 5° et 6°. A une température supérieure, elle fond et met de l'eau en liberté.

L'énanthal est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	73,529	14	73,684
Hydrogène . . .	12,291	18	12,281
Oxygène. . . .	14,180	2	14,035

$= C^{14}H^{18}O^{2}$. L'énanthal hydraté et cristallisé est composé de $\dot{H}$ + $C^{14}H^{28}O^{2}$.

Cette combinaison, ainsi que toutes celles que l'on range dans la classe des aldéhydes, se suroxyde facilement et se convertit en acide énanthique hydraté. Lorsqu'on l'a agité avec de l'eau de baryte pour neutraliser l'acide libre et qu'on le verse ensuite dans un flacon sec, il absorbe de nouveau l'oxygène au contact de l'air et acquiert la propriété de rougir le papier de tournesol ; toutefois cette oxydation est inégale et ne s'effectue que rarement d'une manière complète.

L'acide nitrique produit à 0° une modification inattendue sur l'énanthal; il n'en altère nullement la composition, mais il détermine un autre grou-

pement moléculaire en vertu duquel la combinaison affecte la forme cristalline. Lorsqu'on agite l'énanthal avec 2 à 3 p. d'acide nitrique à 0°, la liqueur prend une couleur rose qui disparaît peu de temps après ; et si, après vingt-quatre heures, on la verse dans une capsule plate que l'on expose à un endroit froid, il se forme à la surface une cristallisation qui ressemble à du nitrate ammonique. Quelquefois toute la liqueur se prend en masse formée de petits cristaux blancs, durs, friables, inodores, qui rougissent le papier de tournesol, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, et qu'on peut soumettre à de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant. Quand on échauffe ce corps, il fond et entre en ébullition à 230°; mais, par un refroidissement un peu fort, on peut de nouveau le faire cristalliser. Lorsqu'il a été longtemps exposé à l'air, entre 10° à 12°, il finit par fondre ; mais alors il ne se solidifie plus, pas même à — 15°, à moins qu'on ne l'abandonne très longtemps à cette température. On pourrait désigner cette modification par *méténanthal.*

Le méténanthal fondu ne reprend pas exactement l'état primitif, car il est inodore. Il n'est pas attaqué par la potasse, la soude ni l'ammoniaque en dissolution. L'action de l'acide nitrique paraît être de la même nature que celle de l'acide nitreux sur l'acide oléique, dans la formation de l'acide élaïdique.

La coloration rose passagère est due peut-être à une oxydation aux dépens de l'acide nitrique, qui donne naissance à de l'acide nitreux, qui détermine la modification qu'éprouve le reste de l'énanthal.

L'acide nitrique, avec le concours de la chaleur, convertit l'énanthal en acide énanthique, en dégageant de l'oxyde nitrique. Mais il se forme en même temps quelques autres acides gras volatils, et une huile volatile qui a l'odeur de l'essence de cannelle, et qui passe à la distillation avec les acides, dont on peut la séparer en traitant le produit par de l'eau alcalinisée, et en le soumettant ensuite à une nouvelle distillation.

Cette huile ne se produit qu'en très petite quantité. Pour s'assurer de l'identité de l'acide énanthique nouvellement formé avec celui qu'on connaissait auparavant, on l'a analysé soit à l'état isolé, soit en combinaison avec des bases. L'acide chromique, même lorsqu'il est étendu, convertit l'énanthal en acide énanthique.

Le nitrate argentique, mélangé avec de l'ammoniaque, produit avec l'énanthal un magma blanc; quand on chauffe, l'argent en est réduit à l'état métallique et est alors mélangé avec une matière jaune, grasse et visqueuse.

La potasse, en dissolution concentrée, se combine avec l'énanthal en dégageant beaucoup de chaleur, et ce dernier perd son odeur et se convertit en une graisse non saponifiable. Quand dans 1 p. d'énanthal on introduit par petits morceaux 5 p. d'hydrate barytique fondu, il s'échauffe,

et l'éther en extrait ensuite une huile qui a la consistance d'une huile grasse et l'odeur de l'anis. Il est à regretter qu'on n'ait pas examiné la combinaison barytique.

Avec l'hydrate potassique fondu, et à une température élevée, il dégage de l'hydrogène et donne naissance à de l'œnanthate potassique, et à cette masse graisseuse qui devient brune en vertu de la chaleur.

L'œnanthal absorbe le gaz ammoniac et produit une combinaison cristallisée qui, lorsque l'action de l'ammoniaque continue, devient visqueuse et finalement liquide. La combinaison liquide contient le même nombre d'équivalents des deux corps; l'eau la décompose et en sépare l'œnanthal, qui vient surnager à la surface.

Huile de succin rectifiée. — M. *Dœpping* (1) a fait quelques expériences sur l'huile de succin rectifiée. Il l'a agitée d'abord avec de l'acide sulfurique qui n'en a rien extrait, puis avec de la potasse caustique qui a dissous une petite quantité de créosote. Après cela elle a été soumise à la distillation; elle est entrée en ébullition à 140°, mais le point d'ébullition s'est élevé constamment, de sorte qu'on a recueilli séparément ce qui a passé entre 160° et 170°, et entre 170° et 190°. Ces deux portions avaient les mêmes propriétés et la même composition, qui est aussi celle de l'essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}$.

Cette huile est incolore et inaltérable à l'air; elle possède cette odeur particulière qu'on lui connaît; la pesanteur spécifique en est 0,9928 à + 10°; elle est soluble dans l'alcool concentré, l'éther, les huiles grasses et les essences. On n'a pas pu déterminer la densité de sa vapeur, parce qu'à chaque nouvelle distillation elle éprouvait le même genre de modification et laissait un résidu brun et épais, circonstance qui porte M. *Dœpping* à croire que les données de MM. *Pelletier* et *Walter* sur la densité du gaz de cette huile ne peuvent pas être exactes. Elle ne produit pas de combinaison chimique avec l'acide chlorhydrique.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, cette huile éprouve la même modification que l'essence de térébenthine. Quand on refroidit l'huile et qu'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique, de manière qu'il ne se forme pas d'acide sulfureux, elle s'en sépare plus tard de nouveau, mais une partie reste avec l'acide et forme avec lui une masse foncée, tandis que l'huile surnage, et n'a plus l'odeur de l'huile de succin, mais une odeur agréable. Si l'on traite derechef cette huile par l'acide sulfurique, une partie reste de nouveau à l'état résinifié avec l'acide, tandis que le reste vient surnager et semble inaltéré; on peut répéter cette opération jusqu'à ce que finalement il ne reste plus d'huile. Cette huile bout à 200°, mais elle a la même composition et les mêmes propriétés que l'huile or-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 239.

dinaire. M. *Doepping* prétend que l'eupione de succin de M. *Elsner* (Rapport 1843, p. 323) repose sur une erreur d'analyse dans laquelle il a calculé une perte de 3 1/4 p. 100, comme étant de l'oxygène. Cette huile ne possède aucune des propriétés de l'eupione, et la composition en est très différente.

La portion de l'huile qui reste dans l'acide peut être séparée de ce dernier par des lavages à l'eau chaude, et s'obtient ensuite sous la forme d'une masse butyreuse, brune, qui produit par la distillation sèche une petite quantité d'une huile très fluide, qui paraît contenir du soufre.

Métamorphoses de la benzine. — L'on sait que la benzine est une huile volatile, $C^{12}H^{12}$, qu'on obtient par la distillation sèche du benzoate calcique sur de l'hydrate calcique, et qui produit avec l'acide nitrique un corps oléagineux éthéré, la nitrobenzide, composé de $C^{12}H^{10}O + \dddot{N}$. M. *Mitscherlich*, qui a découvert ce corps, a également trouvé que lorsqu'on traite la nitrobenzine par une dissolution alcoolique de potasse, elle donne lieu à un corps rouge volatil et cristallisable, le nitrure benzidique $C^{12}H^{10} + N$. M. *Zinin* (1) a montré qu'avant d'arriver à ce résultat final, on peut obtenir des produits intermédiaires et d'une composition différente, en traitant le nitrite benzique par une dissolution alcoolique de potasse.

Quand on dissout 1 p. de nitrite benzidique dans 8 à 10 p. d'alcool concentré, et qu'on ajoute 1 p. d'hydrate potassique solide, la liqueur prend une couleur brune, et s'échauffe de manière à entrer en ébullition; il faut alors agiter doucement le vase pour qu'elle continue à bouillir quelques minutes. Après le refroidissement, la dissolution dépose une foule de cristaux jaune-brun; on décante la dissolution, et on la concentre par la distillation jusqu'à ce qu'elle se soit divisée en deux couches, dont la couche supérieure est brune et oléagineuse, tandis que la couche inférieure est une dissolution aqueuse d'hydrate et de carbonate potassique et d'un sel potassique brun, presque insoluble dans l'alcool.

La liqueur oléagineuse brune, ayant été séparée et lavée avec de l'eau, se prend, au bout de quelques heures, en masse cristalline aciculaire, dont les cristaux ressemblent à ceux qui s'étaient déposés au commencement. On exprime ces cristaux, et on les purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant. Ils doivent avoir une couleur jaune de soufre pur; l'on peut éloigner la matière brune qui les souille, en faisant passer un courant de chlore dans la dissolution alcoolique chaude. La quantité qu'on en obtient s'élève à la moitié du poids de la nitrobenzide employé.

M. *Zinin* a appelé ce corps *azoxybenzide*. Il cristallise en aiguilles à

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVI, 98.

quatre pans jaune de soufre et brillantes, que l'on peut obtenir de la longueur d'un pouce et d'une demi-ligne d'épaisseur, au moyen de la dissolution éthérée. Il n'a ni odeur ni saveur, fond à 36°, et cristallise par le refroidissement. Il est parfaitement neutre. D'après l'analyse, il est composé de (C = 75,0, H = 12,5) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	72,57	12	72,60
Hydrogène . . .	5,27	10	5,04
Nitrogène . . .	13,99	2	14,28
Oxygène. . . .	8,17	1	8,08

= $C^{12} H^{10} N^{2} O$. Il est impossible de deviner la formule rationnelle de ce corps ; mais on peut établir les formules $NH^{2} + C^{12}H^{6}O$, $C^{12}H^{10}N^{2} + C^{12}H^{10}O^{2}$, $C^{12}H^{10} + \dot{N}$, dont peut-être aucune n'est exacte.

Les alcalis, les acides étendus et le chlore ne l'attaquent pas, lors même qu'on emploie des dissolutions alcooliques de ces corps. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur orange, et l'eau en sépare une huile verdâtre qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont de l'azoxybenzide inaltéré et coloré par une petite quantité de résine verdâtre nouvellement formée. Il paraît que l'eau avec laquelle on la précipite renferme un acide sulfurique copulé.

L'acide nitrique fumant le dissout avec production de chaleur et dégagement de vapeurs rutilantes. La dissolution dépose pendant le refroidissement en premier lieu des aiguilles jaunes et ensuite une masse molle, qu'on fait égoutter dans un entonnoir, dont le tube a été bouché avec de l'asbeste. Quand on redissout cette masse dans l'alcool bouillant, on obtient d'abord par le refroidissement des faisceaux d'aiguilles jaunes et sans éclat, et ensuite par l'évaporation spontanée il se dépose de grands prismes quadrangulaires très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ces corps n'ont pas encore été étudiés d'une manière approfondie ; mais il paraît qu'ils se dissolvent dans l'acide nitrique fumant sans en être altérés.

L'azoxybenzide produit par la distillation sèche un corps oléagineux rouge-brun, qui se fige dans le récipient. Ce produit est un mélange de nitrure benzidique et d'aniline, qu'on peut séparer au moyen d'acide sulfurique dilué. On obtient ainsi une dissolution de sulfate anilique et un résidu insoluble et solide qui est le nitrure benzidique. Vers la fin de la distillation, il se forme un sublimé cristallin de nitrure benzidique, qui ne renferme point d'aniline.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PLANTES. — ANALYSE DE VÉGÉTAUX. — M. *Reinsch* (1) a analysé la racine du laurus sassafras. Il a

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 180.

donné le nom de *sassafride* à un des éléments qu'il y a trouvés, bien qu'il ne semble être autre chose qu'un dépôt de tannin. M. *Duval* (1) a analysé l'écorce de cascarille. M. *Büchner* major (2) a analysé l'écorce de buena hexandra, ou china nova brasiliensis. Elle ne renferme pas d'alcaloïde ; mais elle contient beaucoup d'acide quinotannique, du rouge de quina et de l'acide quinovique. M. *Winkler* (3) a examiné le quinquina juen fusca. Il contient de l'aricine (cinchovatine) et du quinate calcique, l'un et l'autre en petite quantité. M. *Pettenkofer* (4) a fait des recherches sur les feuilles de micania guaco et d'eupatorium cannabinum. M. *Müller* (5) a examiné le calycanthus floridus. Il y a trouvé une matière colorante rouge, qu'on peut extraire par l'alcool et l'éther, mais qui dans l'alcool passe rapidement au jaune, et dans l'éther au vert. Les acides, et particulièrement l'acide sulfurique, rétablissent la couleur rouge cramoisi.

M. *Herzog* (6) a analysé le sphærococcus confervoides, et M. *Reinsch* (7), le polytrichum formosum. M. *O. Henry* (8) a trouvé que la matière végétale, connue sous le nom de barégine, que déposent plusieurs eaux minérales chaudes, et particulièrement celles qui surgissent au pied des Pyrénées, contient de l'iode. M. *Schindler* (9) a trouvé dans les fleurs d'anthemis nobilis un acide volatil, qui ressemble beaucoup à l'acide valérique. M. *Righini* (10), en traitant les graines de lactuca sativa par l'alcool, en a extrait de la thridace. M. *Boussingault* (11) a analysé le maïs, et M. *Carty* (12), le froment niellé. M. *Witting* (13) a trouvé de l'amidon dans des baies de genièvre vertes.

M. *Heintz* (14) a analysé le lait de l'arbre de la vache. Il renferme 42,7 p. 100 de matières solides; 100 parties de lait contiennent :

Eau	57,3
Albumine	0,4
Cire = $C^{35}H^{66}O^{3}$	5,8
Résine = $C^{35}H^{58}O^{7}$	31,4
Gomme et sucre	4,7
Sels inaltérables au feu	0,4

ANALYSES DE CENDRES. — M. *Rüling* (15) a analysé la cendre de matricaria chamomilla, d'anthemis arvensis, de centaurea cyanus, d'agrostemma githago, de chelidonium majus et d'acorus calamus. M. *Hoff-*

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 91. — (2) Buchner's Rep. Z. R., XXXIX, 305. — (3) Ibid., XLI, 145. — (4) Ibid., XXXVI, 289, 314. — (5) Archiv der Pharm., XL, 146. — (6) Archiv der Pharm., XL, 142. — (7) Jahrb. der Pharm., X, 298. — (8) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 15. — (9) Archiv der Pharm., XLI, 32. — (10) Journ. de Chim. méd., sept. 1845, p. 475. — (11) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 468. — (12) Phil. Mag., XXVI, 189. — (13) Archiv der Pharm., XLI, 296. — (14) Pogg. Ann., LXV, 240. — (15) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 122.

mann (1) a analysé la cendre de l'écorce de tilia europea ; M. *Stenhouse* (2), celle de la canne à sucre des Indes occidentales ; cette cendre est remarquable par l'acide phosphorique qu'elle contient, et dont la quantité varie entre 3 p. 100 et 13 p. 100. Par négligence on a calculé le sable comme étant de l'acide silicique, et l'on en a retranché ce mélange. M. *Hruschauer* (3) a analysé la cendre de la vigne, qui renferme aussi beaucoup d'acide phosphorique, et, en outre, celle de la tige de maïs (4), qui en contient également une quantité notable.

M. *Wrightson* (5) a analysé la cendre de l'orme ; M. *Engelmann* (6), celle du sorbier des oiseaux ; M. *Deninger* (7), celle du chêne et de la racine de garance (8) d'Alsace ; M. *May* (9), celle de la garance de Seelande ; M. *Erdmann* (10), celle de l'orge et du froment ; M. *James* (11), celle de la moutarde blanche et de la moutarde noire ; M. *Souchay* (12), celle de la graine de fagus sylvatica, madia sativa, datura stramonium, pyrus cydonia et citrus medica ; M. *Engelmann* (13), celle du blé ergoté, et MM. *James* et *Godechens* (14), celle de plusieurs algues.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 125. — (2) Phil. Mag., XXVII, 533. —(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 331.—(4) Ibid., p. 336.—(5) Ibid., p. 341.—(6) Ibid., p. 342.—(7) Ibid., p. 373.—(8) Ibid., p. 344.— (9) Ibid., p. 346. — (10) Ibid., p. 355. — (11) Ibid., p. 347. — (12) Ibid., p. 348. — (13) Ibid., p. 350. — (14) Ibid., p. 350 et 352.

CHIMIE ANIMALE.

Système nerveux. — Avant de rendre compte des travaux de chimie animale proprement dite qui ont été publiés, je désire dire quelques mots sur une recherche de M. *Reichenbach*, qui au fond n'est pas du ressort de la chimie, mais dans laquelle il signale un certain état du système nerveux comme un réactif qui dépasse en sensibilité tous ceux qu'on a proposés pour une foule de phénomènes physiques et chimiques. Son mémoire a été publié dans quelques cahiers supplémentaires des Annales de chimie et de pharmacie pour 1845, de MM. *Liebig* et *Woehler*.

On sait qu'il existe un état de maladie particulier du système nerveux qui occasionne un somnambulisme naturel ou qu'on peut produire artificiellement. Le dernier cas est appelé ordinairement, mais très improprement, *magnétisme animal*. Les opinions ont été très divisées et le sont encore sur la réalité de cet état. D'un côté, l'on est disposé à croire tout avec une entière conviction, même les choses physiquement absurdes et impossibles, et, d'un autre côté, l'on ne croit rien et on rejette tout ce qui a été dit à cet égard, que ce soit préjugé ou supercherie : au milieu de cela, les plus raisonnables observent et se taisent. On ne peut nier cependant qu'il existe au fond quelque chose, et qu'il vaut bien la peine qu'on cherche à acquérir quelques faits positifs et à faire des recherches qui puissent conduire à des résultats bien avérés ; car jusqu'à présent toutes celles qui ont été faites l'ont été par des hommes qui avaient une croyance illimitée sur cette question, et qui ne cherchaient point de preuves, ou se contentaient de preuves insuffisantes. Les naturalistes plus raisonnables estimaient qu'il valait mieux s'abstenir, et ont toujours évité de s'en occuper. En attendant, il est certain que l'expérience nous offre souvent dans toutes les branches de la science des phénomènes qui sont incompréhensibles, et dont on se tire le plus facilement en déclarant qu'ils sont des erreurs ou des fables. Cependant, telle n'est point la véritable manière

dont on doit procéder ; il est tout aussi nécessaire de prouver que ce que l'on envisage comme erroné l'est réellement que de démontrer que le vrai est vrai, et le véritable savant ne recule ni devant l'un ni devant l'autre.

Qui est-ce qui ne se rappelle pas l'histoire de la chute des pierres météoriques qui s'est passée de notre temps, et combien le nombre de ceux était grand qui déclaraient que les relations antérieures et récentes de chutes de pierres du ciel n'étaient que des fables ou des erreurs d'observation. Lorsque *Howard* lut à la Société royale de Londres un compte-rendu des premières recherches approfondies qui avaient été faites sur ce sujet, le célèbre naturaliste génevois *Pictet* était présent. Passant par Paris pour retourner à Genève, ce dernier communiqua à l'Académie des sciences de Paris ce qu'il avait entendu à Londres ; mais comme il s'exprima en termes qui dénotaient une entière conviction de sa part, il fut subitement interrompu par *de Laplace*, qui s'écria : « Nous en savons » assez, de fables pareilles ; » et *Pictet* dut s'arrêter.

Quelques années plus tard, une députation de l'Académie constata dans le département de l'Aisne une chute de plus de deux mille pierres météoriques qui étaient tombées à la fois.

M. *Reichenbach* admet que le système nerveux des personnes qui sont sujettes au somnambulisme est dans un état maladif doué d'une sensibilité plus grande qu'à l'état normal, et qu'elles peuvent être impressionnées par des influences qui n'affectent nullement les personnes bien portantes, au point que ces dernières peuvent complétement ignorer l'existence de ces influences. Il en est de cela comme des animaux qui peuvent suivre un son ou une odeur qui échappent complétement aux organes de l'homme. Il désigne ces personnes par le nom de sensitives et a essayé d'étudier les impressions qu'elles éprouvent dans certaines circonstances qui influent extérieurement sur elles, sans s'occuper, du reste, des phénomènes physiologiques qui accompagnent cet état, et que l'on comprend par le terme général de magnétisme animal.

Il a examiné en premier lieu l'effet des dynamides sur des personnes sensitives; il a noté et comparé les impressions d'individus différents, et l'accord qu'elles présentaient l'a conduit à la conclusion que les personnes sensitives sont toutes affectées de la même manière par des influences qui étaient inappréciables pour lui-même et pour d'autres personnes en bonne santé. Il croit pouvoir arriver de cette manière à une connaissance plus intime des phénomènes des dynamides que par nos sens à l'état normal. Il s'est assuré ainsi, par l'accord parfait des assertions de plusieurs personnes sensitives, que la polarité magnétique exerce sur elles une influence, qu'elles éprouvent une sensation différente pour le pôle nord que pour le pôle sud, et qu'elles s'aperçoivent immédiatement lorsqu'on change le pôle qui était tourné de leur côté, bien que l'aimant soit dans une

autre chambre qu'elles. Dans l'obscurité elles voient une lumière faible qui émane des pôles et qu'il a dessinée d'après leur description. Il a trouvé que des personnes sensitives dont le sommeil était agité lorsque leur lit se trouvait dans la direction du nord au sud, dormaient tranquillement lorsqu'on plaçait leur lit de l'est à l'ouest; ce qui prouve que la polarité magnétique de la terre exerce une influence sur elles. De grands cristaux exercent sur elles une influence différente, suivant l'extrémité qu'on leur présente, et, pour spécifier la nature de la sensation qu'ils produisent, elles la comparent à une sensation de chaleur ou à une sensation de froid; les corps électro-positifs et électro-négatifs influent aussi sur elles d'une manière différente, de telle façon qu'elles ont pu les distinguer les uns des autres, bien qu'ils aient été entourés de la même enveloppe.

Mon but n'est point de donner ici un extrait des résultats de M. *Reichenbach*, qui sont étrangers à ce Rapport, mais seulement d'attirer l'attention des savants sur les recherches de M. *Reichenbach*, dont plusieurs ont eu le même sort que la communication de *Pictet*, dont il a été question plus haut. Ce sujet mérite d'être exploité par un grand nombre de savants, je dirai même par tous ceux qui se trouvent dans les circonstances nécessaires pour cela, et les résultats doivent en être jugés sévèrement et rigoureusement. Celui qui fait des recherches sur cette question se trouve dans la même position qu'un juge qui a à juger un délit dont il n'a pas été témoin oculaire, et qui doit peser et faire un choix de tous les détails des dépositions des témoins. Le savant doit posséder ici la même finesse pour questionner, faire également abstraction de toute opinion préconçue et examiner toutes les assertions avec la même rigueur qu'un juge, pour ne pas ajouter foi à la légère, et se laisser induire en erreur par des dépositions rusées ou mensongères. Cette recherche devient, en raison de ces différentes conditions, une des plus difficiles qu'un savant puisse entreprendre, et l'on doit réellement admirer le courage du savant qui, ayant découvert quelque chose à explorer à cet égard, et qui jouit d'une considération justement méritée dans la science, ose affronter les préjugés, les esprits bornés, les présomptions et même la dérision, et poursuivre hardiment le but qu'il s'est proposé. Un sujet de recherches ne doit pas être abandonné, parce qu'il est difficile à explorer ou parce qu'il est à tort négligé ou méprisé par ses contemporains.

COURANTS ÉLECTRIQUES DANS LES NERFS DES ANIMAUX. — Dans le Rapport précédent, p. 505, nous avons vu que M. *Matteucci* continuait ses expériences, en vue de constater que les nerfs agissent en vertu d'un courant électrique. Dans une lettre que M. *Matteucci* m'a fait l'honneur de m'écrire, il m'a fait observer que ce n'est point ainsi qu'il envisage la question, et qu'il n'affirme point que les nerfs dans *un animal vivant* agissent en vertu d'un courant électrique. Les expériences qu'il a faites, de

concert avec M. *Longet*, sur un cheval vivant, avaient pour but de résoudre la question (*Ann. de Chim. et de Physique*, XII, 580), et la conclusion à laquelle ils ont été conduits était qu'il leur avait été impossible de découvrir le moindre courant électrique de ce genre au moyen des instruments dont ils ont fait usage. Je dois par conséquent avouer ouvertement que, me laissant entraîner par mon propre jugement sur les résultats auxquels ses expériences me semblaient conduire, j'ai mal saisi ses conclusions, et que celle qui termine le Mémoire cité plus haut m'a échappé, dans laquelle il exprime en termes clairs qu'en se fondant sur ses expériences, il se croit autorisé à déclarer qu'il n'existe dans les animaux vivants aucun courant électrique appréciable par les instruments ordinaires. Il trouve du reste que dans mes Rapports annuels je n'ai pas attaché assez d'importance à ses expériences, et qu'il aurait mieux valu les passer entièrement sous silence plutôt que d'en parler avec une pareille indifférence. Pour montrer à quel point ce reproche est peu mérité, je me bornerai à citer ici la phrase dont je me suis servi, « *que ces expériences sont d'un haut intérêt pour la physiologie*, » qui certainement ne signifie pas que je les estime au-dessous de leur valeur.

Chaleur animale. — M. *Liebig* (1) a publié un aperçu sur le rapport qui existe entre la chaleur qui se développe dans un animal vivant et l'oxygène de l'air qu'il consomme. La conséquence qu'il a tirée de cette comparaison est que ces rapports s'accordent suffisamment pour pouvoir être envisagés comme une preuve que le développement de chaleur produit par la combinaison du carbone et de l'hydrogène avec l'oxygène, est la seule source de la chaleur animale. Le but de ces calculs était de prouver que les résultats auxquels MM. *Dulong* et *Despretz* avaient été conduits, il y a plusieurs années, n'étaient pas exacts. Les chimistes français avaient montré que si l'acide carbonique expiré engendre par sa formation autant de chaleur que produit le carbone en brûlant dans le gaz oxygène, et si l'oxygène qui disparaît en outre forme de l'eau en produisant autant de chaleur qu'en produirait de l'hydrogène en brûlant dans du gaz oxygène, la quantité totale de chaleur développée ne suffirait cependant pas pour compenser entièrement la déperdition de chaleur qu'un animal éprouve par le milieu ambiant. M. *Liebig* a fait observer que les quantités de chaleur sur lesquelles *Dulong* a basé son calcul, et qui étaient empruntées aux expériences de *Lavoisier* et de *Laplace*, étaient trop faibles ; il a employé des résultats plus récents qui ont donné des chiffres plus élevés. D'après les anciennes expériences, 1 gramme de carbone avait produit 7237 unités de chaleur, et 1 litre d'hydrogène 3851 unités de chaleur. Si nous comparons ces nombres avec ceux qui ont

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 77.

été cités plus haut (page 13), 3120 unités de chaleur pour 1 litre d'hydrogène et 7714 unités de chaleur pour 1 gramme d'oxygène, il se trouve que le premier est plus faible que celui employé dans le calcul de *Dulong*, et que le second au contraire est plus élevé. M. *Liebig* a passé en revue les dernières déterminations de chaleur de *Dulong* et *Despretz*, qui se rapprochent beaucoup des nombres que nous avons indiqués en dernier lieu; mais il ne s'est pas contenté de cela; il a été rechercher les expériences inachevées de *Dulong* sur la chaleur dégagée par la combustion de la vapeur d'alcool et de la vapeur d'éther, et en a conclu que 1 gramme de carbone dégage 8558 unités de chaleur, nombre qui est évidemment trop élevé de 850 environ. Muni du nombre 8558 unités de chaleur pour 1 gramme de carbone et de 34792 unités de chaleur pour 1 gramme d'hydrogène, qui est aussi un peu trop élevé, il a refait tous les calculs des expériences de *Dulong* et *Despretz* sur le développement de la chaleur animale, et a trouvé dans quelques cas peu nombreux que la chaleur de la combustion supposée surpassait de un ou deux centièmes la déperdition de chaleur de l'animal; mais dans la plupart des cas, il l'a trouvée plus faible de plusieurs centièmes, et même dans quelques uns de 16 centièmes. Or, si l'on se demande maintenant ce que prouve le calcul de M. *Liebig*, la seule réponse possible est que, puisque dans les bases du calcul on a supposé la chaleur dégagée par la combustion du carbone de 1/9 plus élevée qu'elle ne l'est réellement, et que, malgré cela, le résultat est plus faible, dans la plupart des cas, que la déperdition de chaleur de l'animal, ce calcul prouve de la manière la plus évidente que cette source de chaleur hypothétique est insuffisante.

En outre ce n'est qu'une pure hypothèse, et probablement une hypothèse complétement fausse, de supposer que lorsque le carbone d'une combinaison organique s'oxyde par voie humide aux dépens de l'air, et passe à l'état d'acide carbonique, il dégage la même quantité de chaleur que lorsqu'à l'état de liberté il se combine avec l'oxygène. L'on n'a *jamais* fait d'expériences à cet égard. et nous n'avons aucune idée du résultat; cependant, s'il fallait tirer une conclusion de la combustion de certaines combinaisons, telles que du gaz des marais, du gaz oléfiant, de la vapeur d'essence de térébenthine (comp. p. 15), la chaleur dégagée serait bien plus faible. La dénomination de *théorie de probabilité* pour cette déclaration, que la combustion ou l'oxydation du carbone et de l'hydrogène à l'état d'acide carbonique et d'eau est la seule source de la chaleur animale, n'est par conséquent rien moins que méritée; elle doit être appelée *une théorie complétement fausse.*

LE SANG RENFERME DE L'OXYGÈNE ASPIRÉ PAR LA RESPIRATION. — Dans le Rapport précédent, p. 512, j'ai cité quelques objections de M. *Gay-Lussac* aux conclusions que M. *Magnus* avait tirées de ses expériences,

savoir : que le sang absorbe de l'oxygène et rend de l'acide carbonique, et que M. *Magnus* a montré que M. *Gay-Lussac* avait fondé ses objections sur une interprétation inexacte de ses expériences. M. *Gay-Lussac* avait cru en effet que les quantités d'air que M. *Magnus* avait extraites du sang pour ses recherches représentaient les quantités totales de l'air contenu dans le sang, tandis que M. *Magnus* avait fait remarquer expressément qu'elles ne l'étaient pas.

Pour lever tous les doutes à cet égard, M. *Magnus* (1) a répété ses expériences sur le sang de plusieurs espèces différentes d'animaux, dans le but de déterminer aussi exactement que faire se peut la quantité de gaz oxygène et de gaz acide carbonique que le sang peut absorber. Il agitait du sang à plusieurs reprises avec de l'air atmosphérique, jusqu'à ce qu'il n'absorbât plus d'oxygène et qu'il ne rendît plus d'acide carbonique, puis il l'agitait de même avec de l'acide carbonique pur, jusqu'à ce que ce dernier n'en chassât plus d'oxygène. Quant aux détails des manipulations, je dois renvoyer au Mémoire original, et me borner à signaler qu'il a réussi à empêcher le sang d'écumer, ce qui aurait entravé les expériences, en ajoutant un peu d'huile, qui, en venant surnager à la surface, faisait disparaître l'écume. Bien que les résultats des différentes expériences ne coïncident pas parfaitement, ils sont cependant assez rapprochés pour se confirmer mutuellement et pour prouver que le sang absorbe, dans les mêmes circonstances, une proportion beaucoup plus forte d'oxygène et d'acide carbonique que l'eau pure. Les expériences n'ont jamais donné moins de 10 p. 100, ni plus de 12,5 p. 100 d'oxygène, relativement au volume du sang, et jamais moins de 1,7, ni plus de 3,3 p. 100 de gaz nitrogène. Ce dernier formait le résidu après absorption du gaz acide carbonique au moyen de l'hydrate potassique, et la détermination de l'oxygène par la combustion d'hydrogène.

Le sang peut absorber plus de 12,5 p. 100 d'oxygène en volume, mais non quand on l'agite avec un gaz aussi mélangé que l'air atmosphérique, car on sait que les gaz absorbés diminuent l'un pour l'autre la capacité du sang de les dissoudre. Du sang qu'on avait privé autant que possible d'oxygène et de nitrogène, en l'agitant avec de l'acide carbonique, et qu'on a agité ensuite à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'air atmosphérique, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique en fût chassé, a absorbé en volume 16 p. 100 de gaz oxygène.

Ces expériences confirment par conséquent pleinement les conséquences que M. *Magnus* avait tirées de ses premières expériences (Rapport 1838, p. 528, éd. s.), savoir : que l'oxydation du sang ne s'opère point dans les poumons pendant la respiration, mais que le sang y absorbe de l'oxygène

(1) Pogg. Ann., LXVI, 177.

et rend de l'acide carbonique. Ces résultats jettent un grand jour sur les idées relatives à la modification du sang. Le sang saturé d'oxygène est conduit par les grandes artères dans les artères capillaires, où commencent toutes les modifications chimico-organiques du sang, et où l'influence catalytique du tissu solide, probablement avec le concours du système nerveux, détermine le genre de modification qui doit s'opérer; or, comme il n'y a vraisemblablement qu'un petit nombre de ces modifications qui s'effectuent sans donner lieu à une séparation de carbone (souvent même d'hydrogène et quelquefois de nitrogène libre), le sang amène avec lui l'oxygène nécessaire pour oxyder ces éléments, qui sont ensuite entraînés sous la nouvelle forme par les veines. D'après le calcul de l'échange d'air opéré par la respiration et de la quantité de sang qui traverse les poumons dans un temps donné, quantité qui est inégale pour des individus différents, on arrive à ce résultat approximatif, qu'au retour du sang noir dans les poumons, à peu près la moitié de l'oxygène libre, ou 5 p. 100 environ, a été employée pendant la circulation et est remplacée, tandis que l'acide carbonique engendré est exhalé. Cette évaporation de l'acide carbonique ne s'effectue évidemment pas selon les lois simples qui président à l'échange qui s'opère entre un mélange de gaz contenu dans une liqueur et l'air avec lequel on le met en contact; car il y a un peu plus d'oxygène absorbé que d'acide carbonique rendu, tandis que précisément l'inverse devrait avoir lieu.

Il y a par conséquent ici une autre influence en jeu, qui est peut-être la manière particulière dont le sang est exposé à l'action de l'air; mais cette influence n'est point encore déterminée. Il est clair que lorsqu'un animal aspire de l'oxygène, le sang en absorbe autant qu'il peut, et en entraîne avec lui un si grand excès que la totalité n'a pas le temps d'être employée, et que le sang qui revient par les veines possède encore des propriétés de sang artériel.

M. *Marchand* (1) a fait, sur le rapport qui existe entre le sang et l'oxygène, des expériences qui confirment les observations de M. *Magnus*. M. *Marchand* a séparé de l'oxygène du sang veineux d'un chien. Je n'entrerai pas dans les détails des manipulations pour ne pas allonger ce Rapport, qui est déjà assez long.

Il a trouvé en outre, par des expériences très soignées, que si l'on prive le sang entièrement d'acide carbonique, soit par d'autres gaz, tels que l'hydrogène, soit à la fin à l'aide de la pompe, on peut ensuite, en y faisant passer un courant d'oxygène, le convertir en sang artériel, et que si, lorsqu'il a absorbé autant d'oxygène qu'il le peut, on continue à y faire passer un courant d'oxygène, que l'on conduit ensuite dans de l'eau

(1) Journ. für pr. Chem., xxxv, 385.

de baryte, il peut s'écouler plusieurs heures avant que le gaz qui sort du sang produise un précipité de carbonate barytique. Cette expérience prouve que la disposition de la fibrine de s'oxyder et de dégager du gaz acide carbonique, que M. *J. Scherer* a signalée (Rapport 1842, p. 310), et qui n'atteint son maximum qu'au bout de 10 à 12 jours, doit au fond être considérée comme un phénomène de destruction, ce dont M. *Marchand* s'est assuré, particulièrement à l'égard de la fibrine détrempée dans l'eau; mais ces réactions n'ont aucun rapport avec celles qui se passent entre le sang et l'air.

M. *Marchand* a aussi constaté que lorsque le sang dissout du gaz oxygène, et même du gaz acide carbonique, sa température s'élève faiblement, d'une petite fraction de degré, de sorte que l'on pourrait peut-être attribuer à cette cause la différence de température que l'on a observée entre le sang qui sort des poumons et celui qui y entre, dont la température varie aussi ordinairement d'une fraction de degré.

LA QUANTITÉ DE GAZ ACIDE CARBONIQUE EXPIRÉE EST PLUS CONSIDÉRABLE A UNE TEMPÉRATURE BASSE QU'A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE. —

M. *Letellier* (1) a fait des expériences sur la quantité de gaz acide carbonique expirée dans un temps donné lorsque l'animal se trouve dans un air plus ou moins chaud. Ces expériences semblent avoir été faites avec grand soin et avec beaucoup d'exactitude, de sorte que les résultats inspirent de la confiance. Elles ont montré en fin de compte que plus la température de l'air est élevée, par conséquent la déperdition de la chaleur du corps de l'animal moins grande, moins l'air expiré renferme d'acide carbonique; il n'y a qu'un très petit nombre d'animaux qui supportent à la longue une température supérieure de quelques degrés à la chaleur naturelle. Quand la température de l'air est très rapprochée de cette dernière, ils sont incommodés, et aucun animal n'a résisté à + 43° sans en mourir; quelques uns sont morts à + 40°, et même à 38°,5.

Comme exemple de la variation de la quantité d'acide carbonique expiré à différentes températures, je reproduirai les résultats obtenus à trois températures différentes pendant une heure; la quantité de l'acide carbonique expiré est exprimée en grammes :

	Vers 0°.	Entre + 15° et 20°.	Entre + 20° et 30°.
Un canari . . .	0,325	0,250	0,190
Une tourterelle .	0,974	0,684	0,366
Deux souris . .	0,531	0,498	0,268
Un cochon d'Inde.	3,006	2,080	1,453

Les résultats de ces expériences sont parfaitement d'accord avec la

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 478.

théorie de MM. *Liebig* et *Dumas*, qui admettent que le sang contient certains éléments qui servent de combustibles, et dont le corps doit brûler davantage quand il se trouve dans une enceinte froide pour y conserver sa température. Ces expériences prouvent, du reste, que la modification qu'éprouve le sang pendant la circulation est accompagnée d'un dégagement de chaleur, que cette modification a une température normale à laquelle elle s'opère le plus rapidement, et contribue à entretenir la chaleur du corps à cette température, mais qu'elle se ralentit dès que la température s'élève davantage, et que de cette manière elle sert jusqu'à un certain point de modérateur pour la température du corps entre les limites de 1 ou 1 1/2 degré.

M. *Letellier* a aussi déterminé les proportions de l'évaporation de l'eau par la respiration, que je passerai sous silence, comme étant du ressort de la physiologie pure.

Dégagement d'acide carbonique par la respiration. — M. *Scharling* (1) a publié une comparaison entre ses expériences et celles de MM. *Andral* et *Gavarret* (Rapport 1844, p. 374) sur le dégagement d'acide carbonique par la respiration, pour montrer la coïncidence qui existe entre ces expériences, bien qu'elles aient été faites de manières très différentes. Les nombres indiqués dans le tableau représentent, en poids, la quantité d'acide carbonique expiré pendant une heure (entre une et deux heures du jour).

	M. *Scharling*.	MM. *Andral* et *Gavarret*.
Un homme de 28 ans . . .	11,365	12,4
— de 20 ans . . .	10,819	10,2
Un garçon de 9 ans . . .	6,246	5,9
Une fille de 19 ans. . . .	8,044	7,0
— de 10 ans. . . .	6,072	6,0

Il est impossible de s'attendre à un accord plus parfait, surtout en faisant attention que les expériences ont été faites sur des individus différents, qui pouvaient ne pas être exactement de la même taille.

M. *Scharling* a essayé ensuite de prouver par des faits, que l'assertion de M. *Liebig*, que l'on mange moins dans les pays chauds que dans les pays tempérés et les pays froids, parce que le sang a besoin de moins de combustible pour maintenir au corps sa chaleur, n'est point exacte, et que l'on y mange souvent plus et en général tout autant que dans les pays tempérés.

M. *Hannover* (2) a publié des expériences sur l'acide carbonique expiré

(1) Det Kongl. Danske Vidensk. Selskabs Naturvidensk. og Mathem. af Handlinger, XI, 379; et Journ. für pr. Chem., XXXVI, 454.

(2) De quantitate relativa et absoluta acidi carbonici ab homine sano et ægroto exhalati. Auctore Hannover. Havniæ, 1845.

par la respiration dans quelques cas morbides, et a communiqué un journal détaillé pour chaque jour. Voici les résultats généraux auxquels il est arrivé : 1° les femmes affectées de chlorose expirent plus d'acide carbonique que celles qui sont dans l'état normal ; 2° les hommes et les femmes affectés de phthisie expirent beaucoup moins d'acide carbonique qu'à l'état normal, tandis que la quantité expirée par des personnes affectées de bronchite est à peu près la même qu'à l'état normal.

ALCALI DANS LE SANG. — Dans le Rapport 1844, p. 373, j'ai dit quelques mots sur des expériences de M. *Enderlin*, qui semblaient prouver que le sang ne contient pas d'alcali : car, lorsqu'on calcine fortement la cendre du sang, elle ne produit pas d'effervescence avec les acides. Mais cela venait tout simplement de ce que, à une température suffisante, il se forme $\dot{Na}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, lorsque le sang contient beaucoup de phosphate sodique, et que l'acide carbonique est chassé de l'alcali, circonstance que tout le monde doit concevoir bien facilement. M. *Golding Bird* (1) a cependant cru devoir faire une expérience à cet égard : il a calciné pendant un quart d'heure à la chaleur rouge un mélange de 9 p. de phosphate sodique anhydre avec 4 p. d'acétate sodique anhydre, et a obtenu le même sel qui ne faisait point effervescence avec les acides ; ce qui prouve la fausseté de l'interprétation que M. *Enderlin* avait donnée de ses expériences.

BI-OXYPROTÉINE DANS LE SANG. — M. *Ludwig* (2) prétend avoir extrait du sang de la bi-oxyprotéine de la manière suivante : on chauffe du sang frais, préalablement battu pour enlever la fibrine, jusqu'à ce qu'il se coagule, en ayant soin de l'agiter continuellement, puis on exprime fortement le caillot. Ensuite on sature le liquide rouge et alcalin par de l'acide chlorhydrique, et on le porte de nouveau à l'ébullition pour achever de le coaguler. Après cette opération, il doit être incolore ou légèrement brunâtre. On le filtre, puis on le mélange avec quatre à cinq fois son volume d'alcool à 85 p. 100, qui en précipite des flocons d'un blanc éblouissant. On lave ces flocons avec de l'eau par la décantation, parce qu'ils se collent au filtre et le bouchent, puis avec de l'alcool et avec de l'éther, tant qu'ils dissolvent quelque chose. Le résidu est de la bi-oxyprotéine, et en possède la composition, du moins, à l'égard du carbone et de l'hydrogène, car les autres éléments n'ont pas été déterminés. La bi-oxyprotéine, de même que l'albumine, paraît avoir un état coagulé et un état soluble. L'état coagulé peut être déterminé par l'alcool ; cependant il en reste encore une certaine quantité dans la liqueur qui a été précipitée par l'alcool. Cette expérience mérite confirmation.

(1) Phil. Mag., XXVI, 532.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 95.

M. *Ludwig* a déclaré, à tort, que c'est ce corps qui constitue la partie extractive du sang.

Membranes animales. — MM. *Matteucci* (1) et *Cima* ont fait des expériences sur l'exosmose et l'endosmose avec des membranes animales. Le résultat général auquel ils sont arrivés est que, lorsqu'on emploie des membranes fraîches qui n'ont éprouvé aucune modification, le phénomène d'exosmose et d'endosmose est plus prononcé par l'un des côtés de la membrane que par l'autre ; de sorte que, si l'on fait deux expériences, semblables du reste, mais dans l'une desquelles une des membranes est retournée, le phénomène est souvent deux fois plus fort dans une direction que dans l'autre. Si la membrane a été desséchée auparavant, puis détrempée dans l'eau, ou si peut-être elle a commencé à pourrir, cette différence ne se présente plus d'un côté à l'autre. Quant aux détails, je dois renvoyer au Mémoire original.

Muscles de momies du Pérou. — M. de *Bibra* (2) a analysé la substance musculaire de quelques momies du Pérou, qui semblent appartenir à l'époque qui a précédé la découverte de l'Amérique par les Européens. Il a examiné les muscles de la tête et de la jambe d'un enfant. Voici les résultats qu'il a obtenus après les avoir séchés à 100° :

	De la tête.	De la jambe.
Fibre musculaire.	37,8	32,9
Tissus gélatinifères	27,4	28,8
Graisse.	—	19,7
Résine végétale	16,6	—
Matière analogue à l'humine . .	18,2	18,6

Pour avoir un point de comparaison, il a aussi analysé un muscle frais d'un homme, et y a trouvé :

Fibre musculaire	60,81
Tissus gélatinifères.	8,10
Graisse.	9,00
Albumine soluble, hématine	7,55
Matières extractives.	14,54

Quant à la *résine végétale*, il est évident qu'elle était due à la préparation, et ne s'y trouvait que comme préservatif contre la putréfaction. Elle ne renfermait pas de nitrogène.

La *matière analogue à l'humine* pouvait être extraite par l'eau, probablement sous la forme d'humate sodique, car la cendre de ces muscles

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 63.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 106.



contenait beaucoup de carbonate sodique. Elle était précipitée de cette dissolution par les acides, et était un peu soluble dans l'alcool. Elle est sans aucun doute un produit d'une putréfaction sèche très lente.

La *fibre musculaire*, après avoir été lavée avec de l'eau froide, de l'eau bouillante, de l'alcool et de l'éther, était brunâtre, probablement en vertu d'une petite quantité de la matière analogue à l'humine. Elle se dissolvait dans la potasse caustique, et en était précipitée par les acides. Le corps précipité ressemblait à la protéine, mais paraissait cependant modifié. Elle contenait beaucoup plus de carbone, et moins d'hydrogène que la protéine fraîche; la différence était trop grande pour pouvoir être attribuée uniquement à la présence d'une petite quantité de matière analogue à l'humine. Il paraît qu'on n'a pas essayé d'en extraire de la fibrine inaltérée au moyen d'acide acétique.

Le *tissu gélatinifère* non seulement s'y trouvait en plus grande quantité, mais il se dissolvait beaucoup plus rapidement dans l'eau bouillante, ainsi que cela arrive ordinairement avec les cartilages très anciens. La gélatine se prenait en gelée, mais elle était brune, et ne pouvait pas être décolorée par l'alcool.

La *graisse* était aussi brune; mais elle pouvait être saponifiée, et répandait une odeur de graisse par la combustion. On n'a pas pu s'assurer si elle était mélangée ou non avec de l'adipocire.

La cendre de ces muscles était composée de :

Chlorure sodique.	28,1
Sulfate potassique.	7,9
Carbonate sodique, avec un peu de phosphate.	24,9
Phosphate terreux, avec trace de fer. . . .	39,1

Les os de ces momies avaient la composition normale des os ordinaires.

FORMATION DE LA GRAISSE. — La longue discussion sur la formation de la graisse, qui a lieu entre la nouvelle école de chimie française et M. *Liebig*, dans laquelle les chimistes français prétendaient et cherchaient à prouver par des faits qu'il ne se forme point de graisse dans l'organisme animal, mais que cette dernière y était toujours introduite par les aliments, s'est enfin terminée en faveur de M. *Liebig*. MM. *Dumas* et *Milne Edwards* (1) ont trouvé que des abeilles que l'on nourrit de sucre et de miel, préalablement privés de toute graisse, produisent néanmoins de la cire. M. *Boussingault* (2) a fait dans ce but des expériences spéciales sur l'alimentation de cochons, d'oies et de canards; il a

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIV, 401.
(2) Ibid., p. 419.



analysé la nourriture avec une grande exactitude pour déterminer la quantité de graisse qu'elle contenait, et a aussi déterminé exactement celle qui était évacuée avec les excréments ; puis après avoir tué l'animal, il pesait rigoureusement toute la graisse qu'il avait accumulée, et est arrivé ainsi à ce résultat, qu'il s'était formé une quantité notable de graisse pendant la nutrition, en dehors de celle qui avait été introduite dans l'organisme par les aliments. Si l'on ajoute à ces résultats ceux qui ont été obtenus par M. *Persoz* (1) (Rapport précédent, p. 516) sur la nutrition d'oies, l'on réunit suffisamment de preuves pour envisager cette question comme étant complétement décidée.

M. *Meckel* (2) a communiqué qu'il a réussi à transformer du sucre en graisse au moyen de la bile. Ces expériences ont été faites sous la direction de M. *Marchand*. Deux portions égales de la même bile ont été exposées à une température située entre 28° et 80°, mais dans l'une d'elles on avait dissous une quantité de sucre de raisin égale à 4 p. 100 du poids de la bile. Au bout de vingt et une heures, on a arrêté l'opération. Le sucre était détruit, et avait produit un dégagement de gaz acide carbonique qui avait occasionné de l'écume à la surface de la liqueur. L'on a alors agité les deux portions de bile avec de l'éther, de manière à en extraire toute la graisse, et l'on a trouvé dans celle qui avait été mélangée avec du sucre cinq fois plus de graisse saponifiable que dans l'autre. Elles contenaient toutes deux des traces de graisse de bile. Il semblerait que la bile a donné lieu à une fermentation d'une nouvelle espèce, qui, au lieu d'acide carbonique et d'alcool, produit de l'acide carbonique et de la graisse. M. *Meckel* a fait observer qu'il est trop peu chimiste pour envisager ce résultat autrement que comme une indication d'un sujet de recherches qui doit être exploré par de véritables chimistes.

Suc gastrique. — Nous avons vu dans le Rapport précédent, p. 513, que M. *Lassaigne* avait trouvé que l'acide libre du suc gastrique était de l'acide lactique avec un peu d'acide chlorhydrique. MM. *Bernard* et *Barreswil* (3) ont prouvé par de nouvelles expériences, qui inspirent une entière confiance, que l'acide libre du suc gastrique est uniquement de l'acide lactique. La trace d'acide chlorhydrique qu'on obtient par la distillation du suc gastrique dans les dernières portions d'eau qui passent à la distillation est due à la décomposition par l'acide lactique d'une petite quantité de chlorure calcique que contient le suc gastrique. Ce qui prouve que l'acide du suc gastrique n'est pas de l'acide acétique, c'est que lorsqu'on distille le suc gastrique, les 9/10 passent à la distillation sous forme

(1) Ibid., p. 408.

(2) De genesi adiscis in animalibus. Auct. J.-H. Meckel ab Hemsbach. Halæ, 1845, p. 10.

(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 49.



d'eau parfaitement neutre; l'eau qui vient ensuite est faiblement acide. Cet acide est de l'acide lactique, facile à reconnaître, et qui, du reste, passe aussi en petite quantité à la distillation, quand on distille une dissolution concentrée d'acide lactique pur. Les dernières gouttes renferment, en outre, un peu d'acide chlorhydrique. La preuve que l'acide du suc gastrique n'est pas un phosphate acide est que le suc gastrique concentré dissout le carbonate calcique et le carbonate zincique, et que l'examen des sels calciques et zinciques solubles qui se trouvent dans la liqueur a montré qu'ils sont des lactates.

SALIVE. — M. *Mialhe* (1) a trouvé que la matière particulière de la salive, à laquelle j'ai donné le nom de *ptyaline*, qui se distingue par la propriété d'être neutre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et de n'être pas précipitée par l'eau de Goulard, partage avec la diastase la propriété de convertir l'amidon en sucre de raisin et en dextrine à une température située entre 70° et 75°; l'amidon cru se convertit un peu plus lentement; mais celui qui a bouilli se convertit très rapidement. Elle n'agit pas, au contraire, à une température inférieure. M. *Mialhe* prépare cette matière d'une manière très simple. Il filtre la salive pour séparer le mucus, et la mélange avec de l'alcool tant que ce dernier y produit des flocons blancs, qu'il lave ensuite avec de l'alcool dilué, et qu'il fait sécher dans un courant d'air entre 40° et 50°. A l'état sec, la ptyaline se conserve facilement; mais en dissolution, elle s'aigrit facilement, soit au contact de l'air, soit à l'abri de l'air, et l'acide qui se forme est de l'acide butyrique ou lui ressemble. Il paraît convaincu qu'elle est réellement de la diastase, l'appelle provisoirement *diastase animale*, et croit qu'elle contribue dans l'acte de la digestion à convertir l'amidon en sucre et en dextrine.

M. *Lassaigne* (2) a confirmé ces résultats par de nouvelles expériences, et a trouvé, en outre, que la salive de l'homme, même en dehors du corps, convertit l'amidon bouilli en sucre de raisin et en dextrine à une température de + 38°, et qu'elle exerce une certaine influence déjà entre 18° et 20°, mais qu'elle est complétement sans action sur l'amidon cru; il a aussi remarqué que chez le cheval la salive ne contribue pas à la dissolution des aliments féculeux.

SUC PANCRÉATIQUE. — M. *Lassaigne* (3) a observé, en outre, que le pancréas et le suc pancréatique possèdent les mêmes propriétés que la salive, mais qu'ils perdent ces propriétés quand on les chauffe à 100°.

MM. *Bouchardat* et *Sandras* (4) ont fait des expériences sur la diges-

(1) Comptes-rendus de l'Acad. des Sc., xx, 954.
(2) Journ. de Chim. méd., juillet 1845, p. 359.
(3) Ibid., p. 309.
(4) Comptes-rendus, xx, 143.

tion du sucre et de l'amidon, pour le détail desquelles je renvoie au Mémoire original, parce qu'elles n'ont conduit à aucun fait nouveau pour la chimie.

M. *R. Thomson* (1) a aussi fait des expériences semblables, et les a étendues, en outre, sur la graisse et sur l'albumine végétale. Voici les résultats qu'il en a tirés : 1° l'albumine végétale, la gélatine végétale et la graisse qui entrent dans l'estomac, se retrouvent bientôt après dans le sang (ce n'est probablement que la graisse qui s'y retrouve) ; 2° la digestion d'aliments farineux ne produit pas dans l'estomac une quantité appréciable d'acide chlorhydrique libre. Quand ces aliments ont été bouillis, on trouve dans l'estomac de la dextrine et de l'amidon dissous, ainsi que du sucre, dont on peut aussi découvrir la présence dans le sang peu de temps après avoir mangé de la farine cuite.

BILE. – Dans le Rapport précédent, p. 520, j'ai dit que M. *Platner* avait découvert dans la bile une matière cristallisable, que je croyais être de l'acide cholique. M. *Platner* (2) a publié depuis lors de plus amples détails sur ces expériences, qui confirment entièrement cette supposition sous ce point de vue toutefois que cette matière cristallisable est du cholate sodique, qui, comme l'on sait, est un sel cristallisable, dont la saveur est douceâtre d'abord et ensuite amère. On l'obtient en évaporant la bile à siccité, en dissolvant le résidu dans l'alcool anhydre, en évaporant la dissolution jusqu'à la consistance d'un sirop mince et en arrosant ce sirop avec de l'éther ; le sel se dépose peu de temps après en aiguilles incolores groupées en étoiles. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

M. *Platner* prétend que lorsqu'on n'obtient pas ce sel, cela tient à ce qu'à la première opération on n'a pas suffisamment concentré la dissolution alcoolique. Mais ce n'est cependant point cela qui en est la cause. D'après mon expérience, on n'en obtient point quand on opère sur la bile en hiver, et qu'on transporte la bile de l'abattoir au laboratoire en la laissant dans la vésicule. En revanche, on l'obtient toujours, et même sans prendre la précaution d'évaporer beaucoup, lorsqu'on emploie cette bile que les bouchers recueillent dans un vase séparé et en été, qui a une odeur légèrement ammoniacale, et qui a une couleur pâle. Cette bile produit sous l'influence de l'éther une quantité très considérable de ce sel cristallisé, et l'acide bilifellinique que l'acide sulfurique précipite de cette bile se convertit au contact de l'éther en grande partie en cristaux écailleux d'acide cholique. C'est avec une bile de cette nature que réussit l'expérience de M. *Demarçay* de préparer de l'acide cholique par l'ébullition

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 209.

(2) Ueber die Natur und den Nutzen der Galle, eine chemisch-physiologische Abhandlung, von E.-A. Platner. Heidelberg, 1845.

avec la potasse caustique. La biline inaltérée, au contraire, ne produit pas trace d'acide cholique par l'ébullition avec la potasse. M. *Platner* appelle cet acide acide fellinique, et il envisage le fellinate sodique comme un des principaux éléments de la bile. Cette manière de voir est inexacte. en ce sens que cet acide est un produit de métamorphose, qui résulte de l'influence exercée pendant plusieurs jours par le mucilage de la bile et d'un effet de transposition exercé par l'éther sur les éléments de la bile ainsi modifiée. M. *Platner* a analysé ce sel, et l'a trouvé composé de :

Carbone	59,1
Hydrogène	8,8
Nitrogène	1,4
Oxygène	25,5
Soude	5,2

Lorsqu'on compare ces nombres avec ceux que MM. *Theyer* et *Schlosser* ont obtenus par l'analyse de l'acide bilique de M. *Liebig* (acide bilifellinique), dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 518, on trouve qu'ils se rapprochent beaucoup, sauf ceux du nitrogène et de la soude qui sont plus faibles dans l'analyse de M. *Platner*. La métamorphose produite par l'éther donne naissance à un acide non nitrogéné, dont la capacité de saturation est plus faible, et à une matière plus nitrogénée, la biline de M. *Platner*, qui se sépare ; toutefois, il paraît, d'après son indication, qu'elle ne se sépare pas complétement. C'est ainsi du moins que j'interprète ces réactions, et qu'elles se sont présentées à moi dans les recherches que j'ai faites sur la bile.

C'est cet acide que j'ai désigné dans mon *Traité de chimie* par acide cholique, et c'est au moyen de cet acide que j'ai préparé les sels que j'ai décrits d'après mes propres expériences. M. *L. Gmelin*, qui a découvert l'acide cholique, l'a signalé comme un acide nitrogéné ; M. *Platner* prétend que l'acide cholique de M. *Gmelin* est un tout autre acide que l'acide cholique de M. *Demarçay* et que son acide fellinique. Les données de M. *Gmelin* sur cet acide sont très brèves ; cependant elles s'accordent avec les propriétés de l'acide cholique, qui a été étudié plus tard, sauf à l'égard du nitrogène, qui ne se trouve pas dans l'acide cholique de M. *Demarçay*, d'après l'analyse de M. *Dumas*, mais qui fait partie de l'acide fellinique de M. *Platner*, ainsi qu'on peut le voir d'après l'analyse citée plus haut.

M. *Platner* a fait connaître une nouvelle méthode pour préparer l'acide cholique de M. *Gmelin*. On mélange 1 kilogramme de bile fraîche avec 180 à 200 gouttes d'acide chlorhydrique, on laisse le mucilage se précipiter, et quand, après quelques heures, la liqueur s'est clarifiée, on la décante dans un vase plat, dans lequel on l'expose pendant quelques jours

à une température de 16° à 20°, puis pendant douze heures à une température de 30° à 40°. Au bout de ce temps, on peut obtenir jusqu'à 12 grammes d'acide cholique cristallisé sous forme d'aiguilles isolées, ou bien en grains de la grosseur d'une tête d'épingle, et composés d'aiguilles enchevêtrées. Il arrive cependant quelquefois qu'on n'en obtient point. Il est nécessaire que l'air ait un libre accès ; ce qui prouve que cet acide est évidemment un produit de métamorphose qui précède la formation des acides résineux, et M. *Platner* a remarqué qu'en le dissolvant dans l'alcool, et évaporant la dissolution à siccité un grand nombre de fois de suite, on peut le faire passer à l'état de ces acides résineux (acide choloïdique). Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et s'en dépose à l'état cristallisé par le refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool, et s'y dissout beaucoup moins lorsque ce dernier contient de l'éther, dans lequel il est insoluble. Il se dissout assez bien dans l'acide sulfurique concentré, mais beaucoup moins dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique concentrés. En revanche, il se dissout dans la bile, et s'empare de la soude qu'elle contient. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins; sa dissolution ne précipite pas les sels plombiques cuivriques, mercureux, ni argentiques. D'après une analyse de M. *Posselt*, il est composé de :

Carbone	46,96
Hydrogène	15,90
Nitrogène.	3,21
Oxygène	33,93

Ces résultats diffèrent considérablement de ceux de l'analyse de M. *Dumas* (Rapport 1839, p. 650, éd. s.). Cette analyse confirme entièrement l'opinion de M. *Platner* qu'il est un acide différent. Il produit avec du sucre et de l'acide sulfurique ou chlorhydrique chauds la coloration violette qui est une réaction sûre de la bile, d'après ce que nous avons vu dans le Rapport précédent, p. 520. La couleur est plus pure avec l'acide. L'on peut employer une dissolution de l'acide et de sucre dans de l'alcool, y ajouter de l'acide sulfurique, et ensuite l'étendre avec de l'alcool; mais si on la mélange avec de l'eau, il se précipite des flocons roses mélangés avec des flocons bruns (résine de bile). Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, les premiers se redissolvent, mais pas les seconds. L'acide choloïdique (acide fellinique et cholinique) produit aussi une coloration violette avec le sucre et l'acide sulfurique, mais elle est plus foncée, et devient brune lorsqu'on étend la liqueur avec de l'alcool. Ces expériences prouvent que la réaction violette que donne la bile est due à une métamorphose préalable qui donne naissance à l'acide.

M. *Platner* a trouvé qu'une dissolution de bile diluée produit des précipités dans une dissolution aqueuse et diluée de blanc d'œuf, dans le lait

mélangé avec de l'acide tartrique en excès, dans une dissolution de fibrine dans l'acide acétique, dans une dissolution de pepsine et d'albumine dissoutes pendant la digestion dans le suc gastrique, dans une dissolution de gélatine mélangée avec de l'acide chlorhydrique, et il a cité quelques expériences sur les différentes propriétés de ces précipités.

La bile est un protée qui donnera certainement encore beaucoup à faire avant que l'on soit arrivé à la connaître d'une manière parfaitement exacte; mais il est certain que, dans un travail de ce genre, il ne faut pas prendre pour modèle les procédés qu'emploie l'école de Giessen.

MATIÈRE VERTE DE LA BILE. — M. *Scherer* (1) a analysé la matière colorante verte qu'une dissolution de chlorure barytique avait précipitée de l'urine d'une personne ayant la jaunisse. Le précipité barytique a été décomposé par l'acide chlorhydrique dans de l'alcool, la dissolution évaporée à siccité, le résidu repris par l'eau, et dissous ensuite dans un mélange d'alcool et d'éther, évaporé de nouveau, et enfin le résidu lavé avec de l'eau. De cette manière, on a obtenu une poudre fine d'un beau vert, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'esprit-de-vin et dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther pur. Cette poudre se dissolvait avec une couleur brune ou jaunâtre dans de l'eau mélangée avec un peu de potasse. L'acide chlorhydrique la rendait brun-noir à la longue, ainsi que la dissolution potassique, sous l'influence d'une douce chaleur. Dans les deux cas, elle perdait de sa solubilité dans l'alcool, devenait plus soluble dans l'eau, et ne donnait plus ensuite la réaction colorée qu'elle produit ordinairement avec l'acide nitrique. D'après l'analyse, elle est composée de :

Carbone. . .	67,409	67,761	68,192
Hydrogène. .	7,692	7,598	7,473
Nitrogène . .	6,704	6,704	7,074
Oxygène. . .	18,195	17,937	17,261

Après avoir été exposée pendant deux semaines dans un vase plat à l'action de l'acide chlorhydrique ou de la potasse, elle possédait une composition différente, savoir :

	Acide chlorhydrique.	Potasse.
Carbone.	61,837	62,086
Hydrogène. . . .	6,464	6,567
Nitrogène	9,080	7,101
Oxygène	22,619	24,246

On ne peut certainement pas contester que la couleur de cette matière ne soit due à la matière verte de la bile; mais il ne s'ensuit pas qu'elle soit uniquement composée de cette dernière. M. *Scherer* n'a rien dit qui

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 377.

puisse faire croire qu'elle se dissolve avec une couleur vert-émeraude dans l'acide chlorhydrique ; cependant, d'après les expériences de M. *L. Gmelin* et les miennes, c'est le caractère distinctif de la matière verte de la bile. J'ai montré, en outre, que la dissolution dans l'acide chlorhydrique de la matière verte de la bile pure se comporte sous tous les rapports comme la dissolution de la chlorophylle dans l'acide chlorhydrique.

L'analyse de M. *Scherer*, que nous avons reproduite, diffère considérablement de celle de la chlorophylle par M. *Mulder*, citée dans le Rapport précédent, p. 405 ; mais cela ne veut point dire que cette différence tienne à une différente composition de ces deux matières vertes ; selon toute probabilité, cela vient de ce que M. *Scherer* a analysé une combinaison de la matière verte de la bile avec une autre matière.

Taurine. — M. *Redtenbacher* (1) a trouvé une quantité considérable de soufre dans la taurine. La raison pour laquelle le soufre qu'elle contient a échappé à ceux qui ont analysé ce corps précédemment est que, lorsqu'on traite la taurine par de l'acide nitrique ou par de l'eau régale, elle ne produit point d'acide sulfurique susceptible d'être précipité par le chlorure barytique. On n'obtient même point d'acide sulfurique précipitable par les sels barytiques, en faisant bouillir la taurine avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique. M. *Redtenbacher* n'a point fait observer si cela tient à ce que la taurine n'est pas détruite par ces liqueurs oxydantes, ou bien si le soufre en est converti en un acide sulfurique copulé qui n'est pas précipité par la baryte, ce qui est le plus probable.

M. *Redtenbacher* ayant voulu examiner comment se comporterait la taurine par la fusion avec l'hydrate potassique cristallisé, a trouvé que, lorsque ensuite on sursature la potasse par de l'acide sulfurique, elle dégageait de l'acide sulfureux. Il a alors mélangé la taurine avec une quantité convenable de nitrate et de carbonate sodique, a introduit le mélange dans un tube de verre, comme pour une analyse organique, et l'a chauffé de distance en distance. Ensuite il a repris le résidu avec le tube, qui avait été attaqué, par l'acide chlorhydrique, a évaporé à siccité pour séparer l'acide silicique, et a précipité la dissolution du résidu par le chlorure barytique. De cette manière, il a obtenu dans quatre expériences 25,79, 25,99, 25,85 et 25,20 p. 100 (la moyenne est 25,70) de soufre.

Il a déterminé les autres éléments de la taurine par la combustion de la manière ordinaire, et a obtenu (C = 75,0, H = 12,5 et N = 175,0) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	19,28	4	19,2
Hydrogène . . .	5,73	14	5,6
Nitrogène. . . .	11,25	2	11,2
Soufre.	25,70	2	25,6
Oxygène	38,04	6	38,4

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 170.

$=C^4H^{14}N^2S^2O^6$. Ces résultats s'accordent bien, à l'égard des trois premiers éléments, avec ceux de l'analyse de M. *Demarçay* (Rapport 1839, p. 649, éd. s.), mais ne conduisent à aucune composition rationnelle probable.

D'après les expériences de M. *Demarçay*, on a envisagé la taurine comme un produit de métamorphose de la bile. Si cela est vrai, il faut nécessairement que l'élément principal de la bile contienne aussi du soufre. Si, au contraire, cette manière de voir n'est pas exacte, il est évident que la taurine est un élément de la bile qui s'y trouve quelquefois, et qui d'autres fois ne s'y trouve pas. Ce sujet requiert de nouvelles recherches.

ACIDE CHOLOÏDIQUE AVEC ACIDE NITRIQUE. — Les acides résineux qui résultent de la destruction de la biline sous l'influence catalytique de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, qui sont l'acide fellinique et cholinique, désignés ordinairement sous la dénomination commune d'acide choloïdique, produisent avec l'acide nitrique quelques corps remarquables qui ont été découverts et étudiés par M. *Redtenbacher* (1).

Lorsqu'on arrose l'acide choloïdique dans un bocal de verre avec quatre à cinq fois son volume d'acide nitrique concentré, il y a une réaction très vive pendant laquelle l'acide choloïdique se convertit en une résine molle et jaune dont une partie se dissout dans l'acide. L'on introduit alors la masse liquide dans une vaste cornue, et l'on distille jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'un cinquième. Il convient ensuite de cohober le produit dans la cornue, d'y ajouter un peu d'acide nitrique, et de recommencer à distiller jusqu'à ce qu'il ne reste de nouveau qu'un cinquième dans la cornue. Quand on n'aperçoit plus de vapeurs rutilantes, on mélange le produit de la distillation avec le double de son volume d'eau, on le verse dans la cornue, et l'on distille derechef. Les vapeurs d'eau qui passent maintenant à la distillation entraînent avec elles des produits volatils nouvellement formés, et seulement très peu d'acide nitrique. Il ne reste ensuite dans la cornue que la majeure partie de l'acide nitrique et la partie non volatile.

Le produit de la distillation a le plus souvent une teinte bleue due à une petite quantité d'acide nitreux. Au fond se trouve un corps oléagineux pesant, et à la surface de la liqueur surnage une autre huile plus légère, que l'on décante avec le liquide pour les séparer de l'huile pesante.

L'huile légère, d'après les recherches de M. *Redtenbacher*, est un mélange d'acides gras volatils, dont une quantité notable se trouve dissoute dans la liqueur.

M. *Redtenbacher* a préparé les sels barytiques de ces acides, qui sont plus faciles à distinguer, et a reconnu que ces acides sont l'acide caprique,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 145.

$C^{20}H^{38}O^3$, l'acide caproïque, $C^{16}H^{30}O^3$, l'acide valérique, $C^{10}H^{18}O^3$, et l'acide butyrique $C^{10}H^{14}O^3$, en petite quantité, et que la liqueur renferme en outre une quantité notable d'acide acétique. Ces acides sont donc tous des corps connus.

L'huile pesante, au contraire, est composée de deux corps nouveaux, dont l'un est un acide, et dont l'autre est neutre. Après des lavages à l'eau, ce corps huileux est incolore ou jaunâtre, et a une odeur étourdissante qui provoque les larmes et des maux de tête. Quand on le chauffe à 100°, il dégage des vapeurs brunes et déflagre ensuite avec une faible explosion et une flamme bleuâtre. Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, et se laisse mélanger en toute proportion avec les huiles et la graisse. Au moyen d'une dissolution de potasse, on peut en extraire l'acide auquel on a donné le nom d'acide *nitrocholique*, et il reste le corps indifférent qu'on a désigné par *cholacrol*.

ACIDE NITROCHOLIQUE. — L'acide nitrocholique est un acide très remarquable par la grande facilité avec laquelle il se décompose, même lorsqu'il est combiné avec des bases. On n'a pas pu l'obtenir à l'état isolé autrement que réuni avec le cholacrol ; il se détruit lorsqu'on le sépare des bases par d'autres acides.

M. *Redtenbacher* n'a étudié que le sel potassique de cet acide Pour l'obtenir, on arrose l'huile avec une dissolution d'hydrate potassique qui le dissout en prenant une couleur jaune. Si la dissolution est trop concentrée, elle dépose des cristaux dans le cholacrol. Par l'évaporation de la liqueur jaune dans le vide sur l'acide sulfurique, elle dépose de petits cristaux jaunes qui sont recouverts d'une eau-mère alcaline, jaune, et qui a une odeur de beurre. Quand on redissout ces cristaux dans de l'eau tiède et qu'on fait évaporer la dissolution dans l'exsiccateur, elle dépose des cristaux d'une ligne de longueur, bien déterminés, brillants, jaune citron, et qui en apparence ont la même forme que le cyanure jaune. Ce sel a une odeur suffocante particulière ; lorsqu'on le laisse sécher à l'air, il éclate, et les morceaux en sont lancés avec violence alentour. Sous l'influence de la chaleur, ce phénomène s'opère plus rapidement, et à 100° il explosionne.

Pendant la dessiccation dans le vide, il est projeté de la même manière, répand une odeur très forte, et semble éprouver une décomposition. La dissolution aqueuse de ce sel ne supporte pas l'ébullition et dépose des cristaux de salpêtre pendant l'évaporation par l'ébullition. Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique, l'acide se décompose et donne lieu à de l'acide nitrique, de l'acide nitreux, une huile grasse, et de l'acide cyanhydrique. Il ne produit point de précipités dans les sels métalliques.

Pour l'analyse il a fallu employer des cristaux à l'état de dessiccation qu'on pouvait obtenir en les pressant dans du papier joseph. Le résultat

de l'analyse n'a pas pu atteindre pour cela l'exactitude désirée, et parce qu'en outre il n'est pas possible d'empêcher qu'une petite portion de nitrogène à l'état oxydé ne parvienne dans l'appareil à potasse, et n'augmente ainsi la quantité de carbone. Voici le résultat de cette analyse (C=75,85):

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	7,91	2	6,42
Hydrogène. . . .	0,59	2	0,53
Nitrogène	29,98	8	29,98
Oxygène	36,74	9	38,19
Potasse.	24,78	1	24,17

$=\dot{K}\dddot{N}+C^2H^2N^4O\dddot{N}$. Il paraîtrait, d'après cela, que, de même que l'acide nitropicrique, cet acide est un acide nitrique copulé avec une combinaison d'acide nitreux avec un oxyde organique.

Il arrive quelquefois qu'au lieu de ce sel on obtient un sel tout différent. La liqueur devient jaune d'abord, peu de temps après violette, et dépose des cristaux roses ou violets. Elle renferme ensuite une quantité notable de cyanure potassique.

Cholacrol. — Le cholacrol, après avoir été délivré de l'acide et lavé avec de l'eau, est jaunâtre; il a une odeur suffocante faible, qui rappelle la cannelle. Il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A 100°, il dégage de l'oxyde nitrique ou déflagre faiblement, et laisse un résidu qui a une odeur de graisse. Les alcalis et les acides sont sans action sur lui. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	26,15	8	26,12
Hydrogène. . .	2,81	10	2,69
Nitrogène . . .	15,28	4	15,24
Oxygène . . .	55,76	13	55,95

Acide choloïdanique. — Les produits non volatils de la réaction de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique qui restent dans la cornue avec l'acide nitrique après la distillation des produits volatils se séparent, pendant l'évaporation, en deux couches, dont la couche supérieure est formée d'une masse écumeuse qui renferme un corps cristallisé mou, et dont la couche inférieure est un liquide jaune-brun amer et très acide. On les sépare en les filtrant à travers du verre pilé et en lavant la partie insoluble avec de l'eau; l'eau de lavage devient un peu laiteuse pendant l'opération. La partie qui reste sur le verre se dissout dans l'eau bouillante; mais il vaut mieux n'employer que peu d'eau à la fois. Les premières dissolutions déposent alors des cristaux jaunes par le refroidissement, mais ceux qui se déposent ensuite sont incolores. Les premiers peuvent aussi être obtenus à l'état incolore par de nouvelles cristallisations.

Lorsqu'une partie de la masse écumeuse ne se dissout pas et qu'il reste un corps mou et résineux, c'est un signe que la réaction de l'acide nitrique n'était pas achevée. Si on la traite par une nouvelle portion d'acide nitrique, elle devient soluble et cristallisable. Ce corps est un acide qui a été désigné par le nom d'*acide choloïdanique*.

Cet acide cristallise en longs prismes capillaires qui s'agglutinent par la dessiccation et forment une lame satinée, légère et friable. Il ne perd pas de son poids à 100°, fond à une température supérieure ; plus tard il noircit et se détruit en dégageant des vapeurs acides irritantes, et laissant un résidu de charbon. Il se laisse allumer et brûle avec une flamme fuligineuse ; il est insoluble dans l'eau froide et n'est pas très soluble dans l'eau bouillante. La dissolution rougit le papier de tournesol ; il se dissout facilement dans l'alcool et s'en dépose par l'évaporation en cristaux grenus. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont sans action sur lui. Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	58,54	16	58,82
Hydrogène . . .	7,45	24	7,26
Oxygène. . . .	34,01	7	33,92

Le rapport des atomes a été calculé d'après quatre analyses qui s'accordaient bien, et l'acide qui avait servi aux analyses résultait de préparations différentes. Mais les analyses qu'on a faites des sels plombique et argentique, dans le but de déterminer le poids atomique de l'acide, ont toujours donné des résultats variables qui indiquent un poids atomique beaucoup plus faible que celui que suppose le calcul mentionné ci-dessus. Ainsi le nombre absolu des atomes n'est pas exact, bien que les atomes s'y trouvent dans les rapports indiqués plus haut. Cet acide paraît être si faible, que des circonstances insignifiantes peuvent empêcher qu'il ne forme des combinaisons en proportions déterminées. Avec les alcalis, il produit des sels incristallisables, d'où les acides précipitent l'acide avec toutes ses propriétés. Ces sels font naître dans les sels métalliques des précipités floconneux qui se déposent facilement.

Acide cholestérique. — L'eau-mère acide, qui a été séparée de l'acide choloïdanique par le verre pilé, devient laiteuse quand on la mélange avec de l'eau, et dépose une résine molle qui paraît être le même corps, non encore complétement modifié par l'acide nitrique, qui reste souvent sans se dissoudre quand on traite l'acide choloïdanique par l'eau. La liqueur clarifiée renferme de l'acide nitrique, de l'acide oxalique, et un nouvel acide auquel on a donné le nom d'*acide cholestérique*, parce qu'on peut aussi l'obtenir, ainsi que nous le verrons plus bas, en traitant la cholestérine par l'acide nitrique. On la sature par de l'ammoniaque, et on la précipite par le nitrate argentique. En traitant le précipité par l'eau bouil-

lante, le cholestérate argentique se dissout, tandis que l'oxalate ne se dissout pas. La dissolution bouillante filtrée dépose une croûte cristalline, que l'on décompose ensuite en suspension dans l'eau par l'hydrogène sulfuré; l'acide cholestérique libre se dissout dans l'eau, et peut en être obtenu par l'évaporation.

L'acide cholestérique ne cristallise pas, mais se réduit en masse molle et amorphe. Il est d'un jaune pâle, comme la gomme de cerisier, et tombe en déliquescence à l'air. Il a une saveur acide, âpre et amère. Il se laisse allumer et brûle avec une flamme fuligineuse. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en dégageant une vapeur brune, piquante et amère, et laisse un résidu de charbon. Il se dissout dans l'eau et l'alcool, et les colore en jaune.

Le sel argentique a fourni par l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	23,70	8	24,19
Hydrogène	2,23	8	2,00
Oxygène.	15,82	4	15,94
Oxyde argentique. .	58,25	1	57,87

$= Ag + C^8H^8O^4$. L'acide cholestérique forme, avec les alcalis et les terres alcalines, des sels incristallisables. Ces sels produisent dans les sels métalliques incolores des précipités jaunâtres, dans les sels ferriques un précipité brun-jaunâtre, et dans les sels cuivriques un précipité vert-de-serin.

L'acide cristallisé, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 549, que MM. *Theyer* et *Schlosser* n'ont réussi à obtenir qu'une seule fois au moyen de la bile et de l'acide nitrique, était de l'acide choloïdanique, ainsi que le prouve la coïncidence qui existe entre les résultats de leur analyse et ceux de M. *Redtenbacher*.

M. *Redtenbacher* a fait observer en outre qu'il ne se forme pas trace d'acide subérique par la réaction de l'acide nitrique sur les acides résineux de la bile.

Cholestérine avec acide nitrique. — M. *Redtenbacher* a soumis la cholestérine à l'action de l'acide nitrique. A froid elle n'en est pas attaquée, mais la réaction est très vive avec le concours de la chaleur. Elle se convertit d'abord en un corps résineux qui se dissout peu à peu, tandis qu'il faut de temps à autre cohober l'acide qui passe à la distillation. Quand la résine est en entier dissoute, on continue encore la distillation jusqu'à ce que la liqueur dans la cornue ait acquis un degré de concentration convenable. Le produit de la distillation renferme de l'acide acétique et les acides volatils du beurre en faible quantité. Le résidu dans la cornue se comporte sous tous les rapports comme celui qu'on obtient au

moyen des acides résineux de la bile, et l'on en retire l'acide cholestérique de la même manière.

Toutes les expériences qu'il en a faites en vue de préparer l'acide nitrogéné cristallisable signalé par MM. *Pelletier* et *Caventou*, dans les produits de la réaction de l'acide nitrique sur la cholestérine, ont donné des résultats négatifs.

Urée. — L'on sait que les anciennes analyses de la combinaison de l'urée avec l'acide nitrique avaient conduit à ce résultat, qu'elle est composée de 1 atome d'acide anhydre et de 1 atome d'urée anhydre ; mais M. *Régnault* a montré plus tard que l'urée, ainsi que toutes les bases formées d'ammoniaque copulée, s'empare d'un atome d'eau lorsqu'elle se combine avec les acides, de sorte que l'ammoniaque se convertit en oxyde ammonique. Il y a eu cependant depuis lors quelque incertitude s'il ne pouvait pas aussi exister des combinaisons de ce genre qui ne continssent pas cet atome d'eau. MM. *Marchand* (1), *Wertheim* (2), *Fehling* (3) et *Heintz* (4) ont fait un grand nombre d'expériences sur cette question, et leurs résultats s'accordent généralement à confirmer l'opinion de M. *Régnault*. Ces recherches ont eu leur commencement dans une analyse de l'oxalate d'urée par M. *Marchand*, qui a trouvé que ce sel contient 1 atome d'eau de cristallisation, qui peut en être chassé entre 110° et 120°, et qu'il renferme ensuite 34,28 p. 100 d'acide oxalique, ainsi que l'avait prouvé l'analyse de M. *Régnault*. Mais, en préparant le nitrate d'urée, il a obtenu des combinaisons qui renfermaient de l'acide nitrique en excès ; l'une d'elles renfermait 1 atome d'urée sur 1 atome d'eau et 2 atomes d'acide nitrique, une autre 2 atomes d'urée, 1 atome d'eau et 3 atomes d'acide nitrique, et, au moyen de ces combinaisons, il n'a pu obtenir la combinaison neutre, qui possède la composition indiquée par M. *Régnault*, qu'en les traitant par de l'urée en excès. La méthode qu'il a employée pour analyser ces composés est très simple. Il faisait bouillir la dissolution avec du carbonate barytique en grand excès, jusqu'à ce que l'acide nitrique fût complétement saturé par de la baryte, filtrait, précipitait la baryte par de l'acide sulfurique et calculait l'acide nitrique d'après le poids du sulfate barytique. Cette méthode analytique paraît donner des résultats fort exacts ; mais ni M. *Marchand*, ni les autres chimistes qui se sont occupés de ce sujet n'ont pu réussir à préparer de nouveau ces combinaisons, de sorte que leur véritable composition est encore incertaine. M. *Fehling* a remarqué que la combinaison neutre, au lieu de contenir plus d'acide nitrique après une forte dessiccation, en

(1) Journ. für pr. Chem., xxxiv, 248.
(2) Ibid., xxxv, 483.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., lv, 249.
(4) Pogg. Ann., lvi, 114.



contient moins, parce qu'elle dégage de l'acide carbonique et du nitrogène, ainsi que M. *Pelouze* l'avait signalé longtemps auparavant.

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE L'URÉE DANS L'URINE. — M. *Ragsky* (1) a fait connaître une nouvelle méthode pour déterminer la quantité d'urée contenue dans l'urine; cette méthode est fondée sur la propriété de l'urée d'être convertie, par l'acide sulfurique concentré, en sulfate ammonique et acide carbonique. On dissout de l'urée pure dans 3 à 4 p. d'acide sulfurique concentré, l'on chauffe la dissolution à 200°, et on la maintient à cette température jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique qui se produit ait entièrement cessé. Alors on mélange la dissolution avec de l'alcool, on la précipite par du chlorure platinique, et on lave, sèche et pèse le précipité en observant les précautions ordinaires. Comme 1 équivalent d'urée produit 2 équivalents d'ammoniaque, il est facile de calculer la quantité d'urée qui correspond à un poids donné de chlorure platinico-ammonique; en effet, 100 p. de chlorure platinico-ammonique correspondent à 13,468 p. d'urée. Voici les résultats qu'il a obtenus dans trois expériences :

0,2612 d'urée	ont donné	1,9323	de chlorure platinico-ammon.,	corresp. à	0,26014 d'urée.			
0,3139	—	2,3175	—	—	—	—	0,311955	—
0,2761	—	2,0400	—	—	—	—	0,274601	—

L'on voit d'après cela combien l'approximation est grande. Il a fait ensuite un autre essai : ayant séparé l'acide urique de l'urine fraîche par un peu d'acide chlorhydrique et quelques heures de repos, il a précipité l'urine par du sous-acétate plombique, lavé le précipité, décomposé ce dernier par l'hydrogène sulfuré, évaporé la liqueur, mélangé le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, chauffé le mélange à 200°, redissous la masse noircie dans l'alcool et traité la dissolution par le chlorure platinique, qui n'a pas donné trace de précipité de chlorure platinico-ammonique, ce qui prouve que les autres éléments de l'urine ne produisent pas d'ammoniaque sous l'influence de l'acide sulfurique.

Voici maintenant comment il faisait l'essai de l'urine : Il divise une petite quantité d'urine en deux parties égales, de 7 grammes chacune, par exemple. Il les mélange toutes deux avec un peu d'acide chlorhydrique pour éloigner l'acide urique. Cela posé, il détermine dans l'une des moitiés la quantité de chlorure platinico-ammonique et platinico-potassique que les sels qu'elle contient peuvent produire. Il mélange l'autre partie avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, la chauffe à 200° jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de gaz, reprend la masse par l'alcool, précipite la dissolution par le chlorure platinique, et il retranche du poids de ce précipité celui du précipité obtenu avec l'autre moitié, qui est dû

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 29.

aux sels ammoniques et potassiques préexistants dans l'urine. C'est ensuite au moyen de la différence de poids qu'il calcule l'urée contenue dans l'urine. Il a trouvé de cette manière, dans l'urine qu'il a examinée, 2,84 à 2,88 p. 100 d'urée.

Lorsqu'il ne s'agit que de s'assurer de la présence de l'urée dans une liqueur animale, on évapore la liqueur au bain-marie, on extrait le résidu avec de l'alcool que l'on évapore également, et l'on redissout une petite quantité du nouveau résidu dans 3 gouttes d'acide nitrique moyennement concentré, mais exempt d'acide nitreux, qu'on laisse ensuite refroidir sur le porte-objet d'un microscope qui donne un grossissement linéaire de 200 fois. Si la quantité d'acide nitrique est suffisante, l'on ne tarde pas à voir cristalliser distinctement le nitrate d'urée, très facilement reconnaissable à sa forme. Il faut examiner les cristaux dans un excès d'acide, car, si la goutte se prend en masse par le refroidissement, les cristaux sont confus.

M. *Heintz* (1) a décrit de son côté une méthode semblable.

COMBINAISONS D'URÉE AVEC DES SELS. — M. *Werther* (2) a examiné les combinaisons que l'urée forme avec plusieurs sels. A cette occasion, il a décrit et dessiné la forme cristalline de l'urée, qui est un prisme carré terminé par les faces de l'octaèdre, dont le sommet de l'octaèdre de l'une des extrémités est remplacé par une face. Il a aussi représenté par des figures la forme cristalline des combinaisons d'urée et de sels qu'il a décrites.

Urée avec sel marin. Une dissolution de poids atomiques égaux d'urée et de sel marin, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée, dépose des prismes rhomboïdaux brillants. Ces cristaux fondent entre 60° et 70° en perdant de l'eau, et à une température supérieure ils dégagent des vapeurs ammoniacales et laissent un résidu de chlorure sodique. Ils sont déliquescents à l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, même après avoir été fondus, et l'on peut faire bouillir la dissolution sans la décomposer. L'alcool anhydre les décompose, soit à froid, soit à chaud, ne dissolvant pas le chlorure sodique, mais seulement l'urée avec une très petite quantité de la combinaison inaltérée. En revanche, on peut mélanger la dissolution aqueuse concentrée avec dix à douze fois son volume d'alcool anhydre sans qu'il s'en sépare quelque chose ; circonstance à laquelle il faut prendre garde dans les analyses de l'urine, qui renferme toujours du chlorure sodique. Quand on mélange une dissolution concentrée de la combinaison avec de l'acide nitrique, ce dernier en précipite l'urée presque complétement. L'acide oxalique produit dans une dissolution aqueuse ou

(1) Pogg. Ann., LXVI, 128.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 51.

alcoolique, après un repos prolongé, de petits cristaux brillants d'oxalate sodique; mais si l'on évapore la liqueur, elle dépose de l'oxalate d'urée en cristaux lamelleux qui ne renferment point de soude.

Cette combinaison est composée de $NaCl + C^2H^8N^4O^2 + 2\dot{H}$. Le chlorure sodique y entre pour 42,8 p. 100, et l'eau pour 12,57 p. 100.

Urée avec chlorure mercurique. Cette combinaison ne se forme pas dans l'eau; mais lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de chlorure mercurique et d'urée dans l'alcool anhydre, on obtient par le refroidissement des cristaux plats, à surfaces contournées, et qui sont doués de l'éclat de la nacre de perle. Ces cristaux fondent à 125°; à 128°, ils sont entièrement liquides, et à 130° le liquide se prend en bouillie épaisse, d'où l'alcool anhydre extrait, après le refroidissement, le chlorure mercurique et une trace de sel ammoniac. Quand on fait bouillir cette masse avec de l'eau, cette dernière dissout un peu de sel ammoniac et de chlorure mercurique, et laisse une poudre jaune qui se comporte comme le chlorure mercurique amido-basique.

La combinaison d'urée et de chlorure mercurique se dissout en très faible quantité dans l'eau froide, et se décompose immédiatement dans l'eau bouillante. Elle se dissout plus facilement dans l'alcool anhydre bouillant; mais lorsqu'on laisse évaporer la dissolution lentement, les éléments se séparent jusqu'à un certain point. L'acide nitrique et l'acide oxalique ne produisent pas de précipité dans les dissolutions de cette combinaison. La potasse précipite de la dissolution alcoolique une poudre jaune floconneuse qui, après les lavages, n'est pas alcaline et contient encore du chlore.

La combinaison d'urée et de chlorure mercurique renferme 2 atomes de chlorure mercurique, et 1 atome d'urée (18,03 p. 100), mais point d'eau.

Il n'a pas réussi à produire des combinaisons avec le chlorure potassique, le chlorure ammonique, et le chlorure barytique.

Urée avec des nitrates. L'urée se combine avec le nitrate sodique, calcique, magnésique et argentique, mais on n'a pas pu obtenir de combinaisons avec le nitrate potassique, ammonique, barytique, strontique et mercureux. Ces combinaisons sont cristallisables, fusibles, et se détruisent avec explosion quand on les chauffe rapidement. L'acide nitrique et l'acide oxalique ne les décomposent pas, ou seulement très incomplétement.

Avec le nitrate sodique. Lorsqu'on dissout dans de l'eau chaude des poids atomiques égaux d'urée et de nitrate sodique, on obtient par le refroidissement de longs cristaux prismatiques, inaltérables à l'air, qui commencent à fondre à 35°, et qui sont complétement liquides à 100°. A 140°, ils commencent à se décomposer. Ils perdent de l'eau par la fu-

sion ; quand on les dissout dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, ils se déposent de nouveau pendant le refroidissement ; mais lorsqu'on abandonne une dissolution plus faible à l'évaporation spontanée, les deux corps cristallisent séparément. L'urée n'en est précipitée ni par l'acide nitrique, ni par l'acide oxalique. Cette combinaison est composée de $\dot{Na}\dddot{\overline{N}}$ + $C^2H^8N^4O^2$ + $2\dot{\overline{H}}$. L'eau y entre pour 11,01 p. 100.

Avec le nitrate calcique. Le mélange des dissolutions aqueuses, ou plutôt alcooliques, des deux corps, dépose pendant l'évaporation dans l'exsiccateur des cristaux vitreux qui tombent en déliquescence à l'air, et qui sont composés de $\dot{Ca}\dddot{\overline{N}}$ + $3C^2H^8N^4O^2$. L'acide nitrique ne produit pas de précipité dans la dissolution, mais l'acide oxalique en précipite la chaux et une partie de l'urée.

Avec le nitrate magnésique. La dissolution des deux corps, et particulièrement celle dans l'alcool, produit par l'évaporation dans le vide des prismes rhomboïdaux brillants qui fondent à 85°, et dont le liquide ne se prend que longtemps après en masse cristalline. Cette combinaison supporte l'ébullition dans l'eau ou dans l'alcool sans se décomposer ; elle est formée de $\dot{Mg}\dddot{\overline{N}}$ + $2C^2H^8N^4O^2$. L'acide nitrique en précipite une partie de l'urée, mais ni l'acide oxalique, ni l'hydrate potassique, exempt d'acide carbonique, ne produisent de précipité.

Avec le nitrate argentique. Quand on mélange des dissolutions de poids atomiques égaux de nitrate argentique et d'urée, à une température qui ne dépasse pas 50°, la combinaison en question se dépose en prismes rhomboïdaux brillants, et la liqueur en produit jusqu'à la dernière goutte. Avec quelques précautions on peut réussir à la fondre, mais elle se décompose facilement. Elle ne s'altère pas à 100°. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution étendue de cette combinaison, elle dépose pendant le refroidissement de longs prismes de cyanate argentique ; mais cette décomposition n'est jamais que partielle, quelle que soit la durée de l'ébullition, et l'on obtient toujours après l'évaporation une quantité considérable de la combinaison inaltérée. L'acide nitrique en précipite une partie de l'urée ; l'acide oxalique y produit un précipité d'oxalate argentique. La soude, à ce qu'il paraît, en précipite une combinaison d'urée avec de l'oxyde argentique. Elle devient noire par l'ébullition avec l'eau.

La combinaison cristallisée est composée de $\dot{Ag}\dddot{\overline{N}}$ + $C^2H^8N^4O^2$, et celle avec l'oxyde argentique de $5\dot{Ag}$ + $2C^2H^8N^4O^2$.

Il reste maintenant encore une classe de combinaisons de l'urée à examiner, savoir, les sels doubles qu'elle forme, et en particulier ceux qui contiennent deux bases et un acide. Il est évident que, puisque l'acide

nitrique ne précipite pas l'urée dans les combinaisons de nitrates avec l'urée que nous venons de décrire, cela tient à ce qu'il se forme un sel double plus soluble qui reste en dissolution, et non pas à ce que l'acide ne se combine pas avec l'urée. L'étude de ces sels doubles pourra être très instructive.

PRODUIT DE DÉCOMPOSITION DE L'URÉE A UNE DOUCE CHALEUR. — MM. *Woehler* et *Liebig* (1) ont trouvé que, lorsqu'on décompose l'urée à une douce chaleur, il ne se forme pas de l'acide cyanurique, comme sous l'influence d'une forte chaleur, mais un nouveau corps. Quand on reprend le résidu par de l'eau bouillante, ce nouveau corps reste sous la forme d'une poudre blanche analogue à la craie, insoluble dans l'eau bouillante, mais très soluble dans les alcalis ou dans les acides, qui le déposent de nouveau sans altération quand on les sature. Si l'action de l'alcali ou de l'acide se prolonge, il se convertit en acide cyanique et ammoniaque. Quand on le chauffe à l'état sec, il donne un résidu jaune qui, à la chaleur de l'incandescence, se divise en gaz cyanogène et gaz nitrogène. Ce corps est composé de $C^6H^8N^8O^4$. M. *Gerhardt* (2) s'est chargé de prouver qu'il est de l'ammélide (Rapport 1838, p. 114-117, éd. s.).

ACIDE URIQUE OU ACIDE LITHIQUE. — M. *Bensch* (3) a publié un beau travail sur l'acide lithique. D'après les analyses que nous connaissons, l'acide urique est composé de $C^5H^4N^4O^3$; mais on n'avait pas eu l'idée auparavant que cette formule pût représenter l'acide urique hydraté. M. *Bensch* a montré qu'il en est ainsi, que l'acide est réellement $C^5H^2N^4O^2 + \dot{H}$, et que cet atome d'eau peut en être chassé par les bases. D'après cela, l'acide urique anhydre renferme :

	At.	Calculé.
Carbone	5	40,035
Hydrogène	2	1,330
Nitrogène.	4	37,318
Oxygène.	2	21,317

et le poids atomique en est 938,20. Le poids atomique de l'acide hydraté est 1050,68; il renferme 10,706 p. 100 d'eau. Cet acide doit maintenant être désigné par acide lithique, et représenté par le symbole $\overline{\mathrm{Ar}}$.

Voici le procédé qu'il suit pour préparer l'acide lithique au moyen d'excréments de serpents ou d'oiseaux. La masse ayant été réduite en poudre, il la fait bouillir avec une dissolution de 1 p. de potasse caustique dans 20 p. d'eau employée en excès, jusqu'à ce que toute odeur d'ammoniaque ait disparu. Puis il fait passer dans la dissolution un courant rapide

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 371.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VIII, 388.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIV, 189.

d'acide carbonique, de manière à faire disparaître presque complètement la réaction alcaline. Le lithate potassique se précipite pendant cette opération sous la forme d'une poudre grenue qu'on lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage trouble la liqueur filtrée, ce qui est une preuve qu'elle commence à dissoudre du lithate potassique. Ces eaux de lavages renferment si peu d'acide lithique, qu'il ne vaut pas la peine de précipiter ce dernier par l'acide chlorhydrique.

Le sel potassique est blanc après le lavage. On le redissout dans une dissolution de potasse faible et bouillante, qu'on verse ensuite peu à peu dans de l'acide chlorhydrique chaud, en ayant soin d'agiter continuellement. Quand l'acide chlorhydrique est en excès, le précipité est de l'acide lithique pur.

Une partie d'acide lithique, ainsi purifié, exige 1800 à 1900 p. d'eau bouillante pour se dissoudre, et ne se dissout que dans 14000 à 15000 p. d'eau à 20°. Cette dissolution est troublée par les sels plombiques et argentiques, bien qu'elle contienne si peu d'acide lithique. Quand on évapore la dissolution bouillante et saturée, on obtient des cristaux d'acide lithique, qui sont des prismes quadrangulaires reconnaissables au microscope.

Sels potassiques. A. *Sel neutre.* On peut obtenir le sel neutre sous la forme d'une poudre cristalline pesante, en évaporant une dissolution d'acide lithique dans la potasse caustique. On obtient cependant des cristaux mieux déterminés en dissolvant l'acide à l'aide de l'ébullition dans 1 p. d'hydrate potassique dissoute dans 15 p. d'eau et en mélangeant ensuite cette dissolution avec le double de son volume d'alcool bouillant à 80 p. 100. L'hydrate potassique qu'on emploie doit être exempt d'acide carbonique. La liqueur reste claire; mais dès qu'on ajoute une dissolution concentrée de potasse, le sel se dépose en aiguilles réunies en faisceaux. Ce sel doit être ensuite lavé avec de l'alcool, puis avec de l'éther, et séché dans le vide, parce qu'il se décompose sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Il est anhydre, et est composé de $\dot{K}\,\overline{A\tau}$; il est fortement alcalin, commence à noircir à 150°, exige 40 à 50 p. d'eau bouillante pour se dissoudre, presque insoluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

B. *Sel acide.* Le bilithate potassique se forme dans la dissolution du sel précédent, dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique; le lithate neutre se convertit aussi en bilithate par l'absorption de l'acide carbonique de l'air, et il suffit ensuite d'enlever le carbonate potassique au moyen de l'eau. Il est composé de $\dot{K}\,\overline{A\tau} + \dot{H}\,\overline{A\tau}$. Il est très peu soluble dans l'eau, et ne se dissout que dans 70 ou 80 p. d'eau bouillante et dans 7 à 800 fois autant d'eau à 20°. Ces dissolutions n'ont pas une réaction alcaline, et sont troublées par les bicarbonates alcalins, le sel

ammoniac et les sels barytiques, plombiques et argentiques. Il contient 22,8 p. 100 de potasse.

Sels sodiques. A. *Sel neutre.* $\dot{\text{Na}}\,\overline{\text{Ar}}$. Ce sel se prépare comme le sel potassique ; mais il n'est nécessaire d'employer que moitié moins d'alcool ; il cristallise en verrues. Il se dissout dans 80 à 90 p. d'eau bouillante ; il est très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et se comporte, du reste, comme le sel potassique. Il contient 1 atome ou 3,15 p. 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd à 140°.

B. *Sel acide.* On peut obtenir le bilithate sodique comme le sel potassique correspondant. Lorsqu'on verse une dissolution de bicarbonate sodique dans une dissolution bouillante et saturée de l'acide dans de la soude caustique, le bilithate se précipite en cristaux aciculaires, qui par les lavages et la dessiccation se réduisent en une poudre blanche et légère. Il est composé de $\dot{\text{Na}}\,\overline{\text{Ar}} + \dot{\text{H}}\,\text{Ar} + \dot{\text{H}}$. L'atome d'eau de cristallisation reste dans la combinaison à 100°; mais il en est chassé à 170°. Ce sel se dissout dans 123 à 125 p. d'eau bouillante, et exige 1100 à 1200 p. d'eau froide pour se dissoudre. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

M. *Bensch* n'a pas réussi à obtenir des sels neutres avec d'autres bases qu'avec les alcalis fixes. Elles donnent toutes lieu à des bilithates. L'on pourrait se demander à cette occasion si l'atome de l'acide lithique n'est pas deux fois plus fort, ainsi qu'on l'admettait auparavant ; mais la meilleure preuve qu'il n'en est pas ainsi, c'est que, lorsque ces sels sont dépourvus d'eau de cristallisation, ils renferment 1 atome du sel neutre combiné avec 1 atome de l'acide hydraté, ainsi que les formules citées plus haut le montrent clairement. M. *Bensch* a du reste déterminé la composition de tous ces sels par des analyses par combustion, qui s'accordent toutes avec cette manière de voir.

Sel ammonique. L'acide anhydre sec n'absorbe pas le gaz ammoniac. Dans l'ammoniaque liquide, l'acide gonfle, et lorsqu'on décante la liqueur, et qu'on lave le sel, on n'obtient jamais que du bilithate ammonique, $= \dot{\text{Am}}\,\overline{\text{Ar}} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{Ar}}$. Quel que soit le procédé qu'on emploie pour préparer un sel ammonique à l'état solide, on n'obtient jamais que le bilithate, qui est une masse blanche amorphe et dure. On peut cependant l'obtenir à l'état cristallisé en mettant de l'acide lithique en suspension dans de l'eau bouillante, et en ajoutant de l'ammoniaque ; le sel se dépose alors en cristaux aciculaires déliés, qui forment une farine blanche après la dessiccation. Ce sel est si peu soluble dans l'eau bouillante, comparativement au sel potassique, que la dissolution de ce dernier se trouble quand on y verse du sel ammoniac. Il exige 1608 p. d'eau à 15° pour se dissoudre. Il est un peu plus soluble que l'acide lithique ; car la

dissolution de l'acide n'est pas troublée par l'ammoniaque. Quand on fait bouillir longtemps la dissolution de ce sel, elle dépose de l'acide lithique cristallisé.

Les *sels barytique, strontique et calcique*, sont des précipités amorphes qui se forment quand on verse une dissolution des sels de ces terres avec un autre acide, dans une dissolution de bilithate potassique. La composition de tous ces sels est représentée par la formule $\dot{R}\,\overline{Ar} + \dot{H}\,\overline{Ar} + 2\dot{H}$.

Il n'a au fond pas essayé de préparer des sels neutres de ces bases, et cela probablement parce que, ayant mélangé un sel calcique avec une dissolution bouillante de lithate potassique neutre, il a obtenu une cristallisation verruqueuse, qu'il a envisagée comme un sel double formé de lithate calcique et de lithate potassique.

Le *sel magnésique* est un peu plus soluble. Lorsqu'on mélange une dissolution saturée de bilithate potassique avec du sulfate magnésique, il ne se forme pas immédiatement un précipité; mais, au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux soyeux, qui sont souvent réunis en forme de verrues. Il considère aussi ces cristaux comme un sel double. Cependant lorsqu'on redissout ce sel dans de l'eau bouillante, ce qui en exige un volume beaucoup plus considérable que celui de la liqueur où ils ont été formés, on obtient par le refroidissement des cristaux aciculaires du sel magnésique pur, complétement exempt de potasse, qui, après les lavages à l'eau froide et la dessiccation, forment une poudre blanche et légère, composée de $\dot{Mg}\,\overline{Ar} + \dot{H}\,\overline{Ar} + 6\dot{H}$. Ce sel ne perd à 170° que 5 at. ou 19,2 p. 100 d'eau de cristallisation; le sixième atome persiste dans la combinaison à cette température. Il se dissout dans 150 à 170 p. d'eau bouillante, et exige 3500 à 4000 p. d'eau froide pour se dissoudre.

Le *sel plombique* s'obtient de la même manière, au moyen du bilithate potassique et de l'acétate plombique, sous la forme d'une poudre blanche, composée de $\dot{Pb}\,\overline{Ar} + \dot{H}\,\overline{Ar} + \dot{H}$; l'atome d'eau de cristallisation n'en est pas chassé à 160°. Le précipité qu'on a obtenu en traitant la dissolution du lithate potassique neutre par de l'acétate plombique offrait la même proportion d'oxyde plombique et de carbone que le lithate plombique neutre devrait en contenir; mais il renfermait en outre de l'acide acétique.

Le *sel cuivrique* qu'on obtient en précipitant le bilithate potassique par le sulfate cuivrique est vert; mais il contient de la potasse. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, cette dernière en extrait à la fois la potasse et de l'acide lithique, et laisse un résidu brun, qui devient violet par la

dessiccation. Ce dernier est composé de $3\dot{C}u + 2\overline{A}r + 5\dot{H}$, et ne perd que 3 at. d'eau à 140°.

Le *sel argentique* est un précipité gélatineux difficile à laver. Lorsque le nitrate argentique a été employé en excès, le précipité noircit rapidement, et sur-le-champ, sous l'influence de la chaleur. Si, au contraire, c'est le lithate potassique qui est en excès, alors le précipité se maintient; mais il renferme de la potasse, qu'on ne peut pas éloigner par des lavages.

SÉDIMENT D'ACIDE LITHIQUE DANS L'URINE. — M. *Heintz* (1) a examiné le sédiment d'acide lithique, qui se dépose souvent dans l'urine pendant le refroidissement. Il l'a trouvé composé de bilithates sodique, ammonique et calcique en proportions variables, et y a rencontré aussi, mais plus rarement, de la potasse et de la magnésie. M. *Heintz*, en admettant avec M. *Liebig* que l'urine putréfiée ne renferme pas d'acide lactique, et que, d'après ses propres expériences, l'urine fraîche n'en contient pas non plus, prétend pouvoir expliquer la solubilité de l'acide lithique dans l'urine uniquement au moyen de la faculté dissolvante du phosphate sodique; il suppose que sous l'influence de la chaleur l'acide lithique forme du lithate sodique soluble et une quantité correspondante de phosphate sodique acide, qui, pendant le refroidissement, s'empare de nouveau de la soude, et occasionne un précipité de bilithate sodique. D'après mon expérience, il n'y a qu'un très petit nombre de sels alcalins, qui, sous l'influence de la chaleur, ne dissolvent pas l'acide lithique, et le déposent de nouveau pendant le refroidissement à l'état de bilithate. Le sulfate potassique entre autres en dissout une quantité notable, et dépose pendant le refroidissement un sédiment considérable.

L'acide lithique se dissout dans une dissolution chaude de sel marin, et s'y maintient en dissolution jusqu'à ce qu'elle soit entièrement refroidie, après quoi elle se trouble par la formation du sédiment. Si l'on ajoute un acide libre dans la dissolution froide et filtrée, il s'y forme un nouveau précipité d'acide lithique. On ne comprend pas trop l'influence que peut exercer l'acide lactique dans cette réaction, car ce n'est point lui qui est le solvant de l'acide lithique. M. *Heintz* n'a, du reste, point ajouté s'il considère aussi le phosphate sodique comme le solvant acide du sous-phosphate calcique qui se trouve dans l'urine, et qui en est précipité par les alcalis.

MÉTAMORPHOSE DE L'ACIDE LITHIQUE. — M. *Schlieper* (2) a fait des recherches détaillées dans le laboratoire de M. *Liebig* sur la transformation de l'acide lithique en alloxane (Rapport 1838, p. 544, éd. s.), et sur

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 45.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 251; LVI, 1.



les métamorphoses ultérieures de l'alloxane. Pour préparer l'alloxane au moyen de l'acide urique, il faut employer de l'acide nitrique concentré, dont la densité soit comprise entre 1,4 et 1,42 (1). M. *Schlieper* recommande d'opérer à la fois dans plusieurs bocaux, contenant chacun 4 à 5 onces d'acide nitrique, et placés dans de l'eau froide. On introduit l'acide lithique dans l'acide nitrique au moyen d'une pointe de canif, l'on agite fortement, et l'on prévient tout échauffement en refroidissant à l'extérieur. Il ne faut pas rajouter de l'acide lithique avant que la quantité qui a été ajoutée auparavant soit complétement dissoute, et que la liqueur qui s'était échauffée ait repris sa température primitive. Après deux à trois additions d'acide lithique, on aperçoit déjà un dépôt cristallin d'alloxane, qu'on soustrait à l'action ultérieure de l'acide nitrique en filtrant la liqueur à travers de l'asbeste, dont on bouche le tube d'un entonnoir; on continue ensuite à introduire de l'acide lithique dans la liqueur qui s'est écoulée de l'entonnoir. A mesure qu'on avance, la liqueur s'échauffe moins, et l'on peut alors sans danger ajouter deux fois plus d'acide lithique à la fois; il faut seulement avoir bien soin d'agiter fortement et continuellement. Vers la fin, il n'est même plus nécessaire de refroidir le bocal extérieurement, et il arrive ensuite un moment où la liqueur devient sirupeuse, et où elle n'attaque plus l'acide lithique qu'on y introduit. On l'expose alors pendant vingt-quatre heures à une température aussi basse que possible pour qu'elle dépose l'alloxane; on accélère considérablement cette opération en agitant la liqueur avec une baguette de verre. Quand l'alloxane s'est en entier déposé, la liqueur reprend la fluidité qu'elle avait auparavant.

Cette liqueur ne produit plus d'alloxane avec de l'acide lithique, à moins qu'on ne la chauffe, mais alors l'alloxane qu'elle tient en dissolution se décomposerait, et l'on n'en retirerait aucun avantage. Il vaut mieux la conserver pour la préparation de l'alloxantine, dont il sera question plus bas.

L'alloxane qu'on obtient dans cette opération est une poudre cristalline d'un blanc de neige qu'on laisse égoutter dans l'entonnoir, et qu'on fait ensuite sécher sur une brique sèche. Quand l'alloxane est sec, on l'introduit dans un ballon avec la moitié de son poids d'eau à 60° ou 80°, on les agite ensemble dans un bain-marie à cette température, puis on filtre la dissolution chaude. On rajoute ensuite un peu d'eau chaude sur le résidu, et l'on continue de la même manière jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'alloxane dans le ballon. L'acide nitrique qui reste attaché à l'alloxane en détruirait une quantité notable, si l'on chauffait la dissolution jusqu'à

(1) Comparez la méthode de préparation indiquée par M. *Gregory*, Rapport 1841, p. 278.

l'ébullition. Lorsqu'on opère sur quelques onces d'alloxane, on obtient par le refroidissement des cristaux transparents d'un pouce de grandeur; l'eau-mère, après avoir été décantée, en fournit encore par l'évaporation spontanée, mais ce qui se dépose alors est jaunâtre. Si l'on évapore à l'aide de la chaleur, on n'obtient que de l'alloxantine, et si, après avoir ajouté un peu d'acide nitrique, on porte à l'ébullition, on obtient de l'acide parabanique. 15 onces d'acide lithique ont donné 6 1/4 onces d'alloxane incolore, 1 3/4 once d'alloxane jaunâtre et 3/4 d'once d'acide parabanique.

ALLOXANTINE. — J'ai dit plus haut qu'on ne pouvait pas précipiter tout l'alloxane de la dissolution dans l'acide nitrique, et qu'il était plus avantageux d'utiliser cette dissolution pour la préparation de l'alloxantine. La formule empirique de l'alloxane est $C^8H^8N^4O^{10}$, et celle de l'alloxantine est $C^8H^{10}N^4O^{10}$. L'alloxantine renferme par conséquent 1 équivalent d'hydrogène de plus que l'alloxane, et dont ce dernier s'empare quand on le traite par l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il se précipite du soufre. On sature donc la liqueur acide par du carbonate calcique, on en sépare un sixième, et l'on sature le reste par l'hydrogène sulfuré. Pendant cette opération, il se précipite du soufre, d'abord seul, puis mélangé avec de l'alloxantine; mais comme l'action de l'hydrogène sulfuré pourrait facilement s'étendre sur l'alloxantine et en convertir une partie en acide dialurique, on rajoute alors le sixième qu'on avait séparé. L'alloxane et l'acide dialurique se décomposent mutuellement pour donner naissance à de l'alloxantine, qui se sépare entièrement au bout de vingt-quatre heures, et qu'on n'a plus qu'à purifier par une nouvelle cristallisation.

On peut toutefois préparer l'alloxantine au moyen de l'acide lithique avec plus d'avantage, et cela surtout parce que l'on peut ensuite convertir l'alloxantine en alloxane au moyen de l'acide nitrique; ce qui est aussi une méthode plus avantageuse pour la préparation de l'alloxane. On mélange dans une capsule 4 p. d'acide lithique avec 8 p. d'acide chlorhydrique de force moyenne, et l'on ajoute du chlorate potassique par petites portions en agitant continuellement. Le mélange s'échauffe, et devient de plus en plus fluide sans qu'il se dégage une seule bulle de gaz. L'acide lithique se convertit dans cette opération en alloxane et urée. Quand les 3/4 ou 4/5 du chlorate potassique ont été ajoutés, on mélange le liquide chaud avec le double de son volume d'eau froide, et on le met au repos pendant deux ou trois heures pour laisser le temps à l'acide lithique, non décomposé, de se déposer complétement. On décante ensuite la dissolution d'alloxane, on mélange le dépôt d'acide lithique avec de l'acide chlorhydrique fort, on le chauffe à 50°, et l'on ajoute peu à peu le reste du chlorate potassique. Il faut avoir soin pendant toute cette opération que le liquide ne s'échauffe pas trop, et de ne

pas ajouter trop de chlorate potassique à la fois pour qu'il ne se dégage pas de chlore, parce qu'alors la préparation manque, et l'on obtient d'autres produits.

La dissolution qu'on obtient après cette opération contient de l'acide chlorhydrique, du chlorure potassique, du chlorate potassique, de l'alloxane et de l'urée. L'on ne peut pas avec avantage en séparer l'alloxane sous cette forme ; aussi le sépare-t-on, à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré, sous la forme d'alloxantine, qu'on purifie ensuite par la cristallisation. Au moyen de 4 onces d'acide lithique, M. *Schlieper* a obtenu de cette manière 2 onces 440 grains d'alloxantine. Si ensuite on sature l'eau-mère acide de l'alloxantine par du carbonate plombique, qu'on filtre la liqueur, qu'on l'évapore, et qu'on la mélange avec de l'acide nitrique pur en excès, on peut en retirer une quantité considérable de nitrate d'urée.

Pour préparer l'alloxane au moyen de l'alloxantine, on oxyde avec une très petite quantité d'acide nitrique l'équivalent d'hydrogène que cette dernière contient de plus que l'alloxane. Dans ce but, on introduit dans un fond plat la moitié de l'alloxantine que l'on veut convertir en alloxane, on la mélange avec le double de son volume d'eau, on porte à l'ébullition, et l'on y ajoute de l'acide nitrique goutte à goutte. Au commencement, l'acide ne produit aucune réaction, et dès qu'il commence à se dégager de l'oxyde nitrique, on place le fond plat dans un bain-marie bouillant pour entretenir le dégagement de gaz. Dès que l'alloxantine est dissoute, on en ajoute de la nouvelle. Si le dégagement cesse, on rajoute quelques gouttes d'acide, et l'on continue ainsi à rajouter tantôt de l'un, tantôt de l'autre, jusqu'à ce que finalement il reste encore une petite quantité d'alloxantine non dissoute. On filtre alors la dissolution bouillante, on rajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour détruire l'alloxantine qui est en dissolution, et on laisse refroidir. L'alloxane se dépose peu à peu en grande abondance. Comme l'alloxane qu'on obtient par cette opération est hydraté, l'on doit pouvoir obtenir 4 p. d'alloxane cristallisé pour 3 p. d'alloxantine employées.

ACIDE ALLOXANIQUE. — L'alloxane possède, comme l'on sait, la propriété remarquable de se convertir en un acide sous l'influence de bases puissantes. Un atome d'alloxane, $= C^8H^8N^4O^{10}$, perd 2 at. d'eau, et donne naissance à 2 at. d'acide alloxanique, $C^4H^2N^2O^4$, qui se combinent avec la base, et qui s'emparent chacun d'un atome d'eau lorsqu'on les sépare de la base par un acide plus fort. L'acide qui se sépare dans cette opération est l'acide alloxanique hydraté $\dot{H} + C^4H^2N^2O^4$, qui a la même composition que l'alloxane, mais au moyen duquel on ne peut pas reproduire l'alloxane. Toutes ces réactions ont été décrites par MM. *Woehler* et *Liebig* lors de la découverte de cet acide.

M. *Schlieper* a étudié cet acide et les sels qu'il forme avec un grand nombre de bases. Fidèle à l'esprit de l'école de M. *Liebig*, il envisage 2 atomes de l'acide comme n'en formant qu'un seul, et le considère comme un acide bibasique. Pour éviter des formules trop longues, je représenterai l'acide ($C^4H^2N^2O^4$) par le symbole $\overline{A\lambda}$.

La meilleure manière de préparer l'acide est de décomposer le sel barytique, dont nous parlerons plus bas, par un peu moins d'acide sulfurique qu'il n'est nécessaire pour précipiter toute la baryte; il se forme de l'acide libre et un sel acide soluble, que l'on décompose ensuite exactement par l'acide sulfurique. Tout cela est cependant plus facile à dire qu'à faire. M. *Schlieper* n'a pas suivi la méthode ordinaire, qui consiste à décomposer le sel par un petit excès d'acide sulfurique, à précipiter l'acide sulfurique en excès en faisant bouillir l'acide avec un peu de carbonate plombique, et à séparer ensuite l'oxyde plombique dissous par l'hydrogène sulfuré, qui n'attaque pas l'acide.

Voici quelques nouveaux détails que M. *Schlieper* a communiqués sur cet acide. Il faut en évaporer la dissolution à une température aussi basse que possible, qui ne doit pas dépasser 30° ou 40°, si l'on veut qu'elle cristallise lorsqu'elle a acquis une consistance sirupeuse. Quand on l'évapore à 50° ou 60°, elle se réduit en masse gluante et poisseuse qui ne se prend pas, quel que soit le temps qu'on la laisse dans l'exsiccateur. Il a ajouté une phrase qui n'est pas bien claire : « On ne peut l'obtenir à l'état cristallisé qu'en la lavant à plusieurs reprises avec de l'eau. » Son idée est probablement celle-ci, c'est que pendant l'évaporation de l'acide il se forme, en vertu d'une transposition d'éléments, un corps déliquescent (le difluane, dont il sera question plus tard) qui empêche la cristallisation, et que l'on peut éloigner par de petites quantités d'eau.

L'acide alloxanique est un acide puissant, qui produit avec plusieurs bases des sels neutres et des sels acides.

Sels potassiques. A. *Sel neutre*, $\dot{K}\,\overline{A\lambda} + 6\dot{H}$. On obtient le sel neutre en traitant l'alloxane par de l'hydrate potassique en excès. La dissolution devient jaune. On la mélange ensuite petit à petit avec de l'alcool jusqu'à ce que le précipité qui se produit ne se redissolve plus, puis on ajoute quelques gouttes d'eau pour dissoudre ce qui s'était précipité. Après quelques heures de repos, le sel neutre commence à cristalliser, et continue pendant 48 heures. On peut encore obtenir une nouvelle portion de cristaux en rajoutant de l'alcool à l'eau-mère. Il ne faut pas, dans cette opération, employer la potasse en trop grand excès, ni que la liqueur soit trop concentrée, parce qu'alors l'alcool en sépare une dissolution concentrée du sel neutre. Lorsque au contraire on n'emploie pas assez de potasse, on obtient un mélange de sel neutre et de sel acide qui ne peut pas être

converti en sel neutre par une nouvelle addition de potasse dans la liqueur alcoolique. Par une seconde cristallisation dans l'eau, on obtient de grands cristaux qui ont l'éclat du verre. Lorsqu'on mélange la dissolution de ce sel avec de la potasse en excès, il se forme cependant, pendant l'évaporation spontanée, de grands cristaux du sel neutre ; mais si l'on évapore la liqueur au bain-marie, on obtient une masse gluante qui ne présente pas trace de cristallisation (est-ce un sel basique ?). Cette masse n'a éprouvé aucune altération ; car, si on la reprend par l'eau et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, la potasse reste en dissolution et le sel neutre cristallise. Sur les 6 atomes d'eau que ce sel contient, 5 atomes ou 15,48 p. 100 s'échappent à 100° ; mais le sixième atome ne peut pas même en être chassé à 150°. Ce sel a une saveur amère, il est parfaitement neutre, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

B. *Sel acide*, $\dot{\mathrm{K}}\,\overline{\mathrm{A}\lambda} + \dot{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{A}\lambda}$. Le sel acide s'obtient de la même manière en employant l'alloxane en excès. Quand on mélange la dissolution aqueuse avec de l'alcool, il se précipite immédiatement en grains cristallins qui n'augmentent pas par le repos. Lorsqu'on dissout l'alloxane dans de l'alcool et qu'on ajoute la dissolution de potasse goutte à goutte, le sel se précipite sous la forme d'une masse poisseuse amorphe, qui n'affecte que très lentement la forme cristalline. On ne peut pas comprendre cette phrase de M. *Schlieper* : « L'alcool ne précipite pas non plus ce sel d'une dissolution aqueuse du sel neutre, mélangée préalablement avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. » Le sel neutre n'est-il pas décomposé par ces acides ?

Le bi-alloxanate potassique, séché dans le vide, est une farine blanche et cristalline, qui a une réaction acide très prononcée, et qui se colore en rouge à l'air, surtout lorsqu'on la sèche à l'air. Il est peu soluble dans l'eau. Quand on évapore la dissolution, il se réduit en masse gommeuse, qui devient cristalline à la longue. Il est peu soluble dans l'alcool ; cependant il s'y dissout mieux que le sel neutre ; car, si, après la préparation de ce sel, on ajoute de la potasse à la liqueur dans laquelle l'alcool ne produit plus de précipité de sel acide, elle dépose au bout de quelques heures une quantité assez notable de sel neutre.

Sels sodiques. Le *sel neutre* est tellement déliquescent, que l'alcool le précipite sous la forme d'une dissolution concentrée. Lorsqu'on évapore cette dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique, il s'y forme bien quelques traces de cristaux ; mais on ne peut pas aisément les séparer de l'eau-mère visqueuse. Le *sel acide* paraît être aussi déliquescent.

Sels ammoniques. A. Le *sel neutre* est difficile à préparer. Pour l'obtenir, on dissout le sel acide dans de l'ammoniaque caustique, et l'on mélange la dissolution avec de l'alcool concentré. Au bout de quelques

heures il se dépose à l'état cristallin ou bien sous forme d'une dissolution concentrée, qui se prend plus tard en masse cristalline. Il perd de l'ammoniaque, soit par l'évaporation, soit par la dessiccation, et repasse à l'état de sel acide.

B. *Sel acide.* $\dot{Am}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda}$. On ne peut pas obtenir ce sel au moyen de l'alloxane et de l'ammoniaque caustique, parce que l'ammoniaque convertit l'alloxane en acide mycomélinique (Rapport 1838, p. 373, éd. s.). Pour le préparer, l'on sature l'acide par l'ammoniaque, et l'on évapore; il se dépose alors en cristaux durs et brillants, qui ont une teinte jaune. Il a une réaction acide et se dissout dans moins de 4 p. d'eau, d'où l'alcool le précipite. Par la distillation sèche, il produit d'abord un sublimé de carbonate ammonique acide et de cyanure ammonique, puis de l'oxamide et de l'urée.

Sels barytiques. A. Le *sel neutre*, $\dot{Ba}\,A\lambda + 2\dot{H}$, s'obtient facilement en mélangeant une dissolution aqueuse d'alloxane, saturée à froid, avec 1 fois 1/2 son volume d'une dissolution froide et saturée de chlorure barytique, chauffant le mélange à 60° ou 70°, ajoutant ensuite une dissolution d'hydrate potassique goutte à goutte et agitant. Le sel barytique se dépose sous la forme d'un précipité caillebotté qui se redissout par l'agitation. On continue à ajouter de la potasse tant que le précipité se redissout. Quelques instants après que le précipité a cessé de se redissoudre, le sel barytique se dépose sous la forme d'une farine cristalline pesante. Si l'on a trop ajouté de potasse et que le précipité reste caillebotté, on peut aisément y remédier en y versant une petite quantité de la dissolution d'alloxane, qui redissout la masse caillebottée. Quand on a bien opéré, il reste si peu d'alloxane dans la liqueur qu'il ne vaut pas la peine de rajouter de la potasse. Il faut avoir soin de ne pas s'arrêter trop longtemps après chaque addition de potasse, parce qu'alors le sel commence à affecter la forme grenue avant que l'alloxane soit en entier décomposé. L'on n'a donné aucun nouveau détail sur les propriétés de ce sel, probablement parce qu'il n'y avait rien à ajouter à ce que l'on savait auparavant.

B. *Sel acide.* $\dot{Ba}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda} + 2\dot{H}$. Pour le préparer, on mélange 2 at. du sel neutre avec un peu plus de 1 at. d'acide sulfurique dilué avec de l'eau, et l'on évapore la dissolution à une douce chaleur; cette dissolution, qui contient une petite quantité d'acide alloxanique en excès, dépose, à une concentration convenable, des croûtes cristallines composées de verrues opaques. On peut aussi l'obtenir en mélangeant une dissolution du sel ammonique acide avec du chlorure barytique, et laissant évaporer spontanément à 30°. Il cristallise alors en verrues qui ont un éclat soyeux. Il a une saveur acide; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel

neutre, et se dissout encore mieux en présence d'acide alloxanique libre. Il est soluble dans l'alcool, qui ne le précipite pas de sa dissolution aqueuse.

c. *Sel basique.* Quand on traite une dissolution d'alloxane par de l'eau de baryte en excès, ou bien quand on verse de l'ammoniaque caustique dans un mélange d'alloxane et de chlorure barytique, il se forme un précipité gélatineux, qui est une combinaison basique, très alcaline, qui exige beaucoup d'eau pour se dissoudre, et qui attire l'acide carbonique de l'air. Il paraît cependant que cette combinaison ne renferme pas de l'acide alloxanique ; car, quand on la traite par un acide, elle ne reproduit ni l'alloxanate neutre, ni le bi-alloxanate barytique. Elle est un produit de métamorphose, et la liqueur dans laquelle elle s'est formée contient de l'urée. Elle n'a pas été examinée d'une manière plus approfondie.

Sels calciques. A. Le *sel neutre*, $\dot{Ca}\,\overline{A\lambda} + 5\,\dot{H}$, s'obtient sous forme de poudre grenue, lorsqu'on précipite le sel potassique neutre par le chlorure calcique. Si les dissolutions sont étendues, et qu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, il dépose de petits cristaux brillants, qui à 100° perdent de l'eau, et se réduisent en poudre. Ce sel est plus soluble dans l'eau que le sel barytique, et en est précipité par l'alcool, dans lequel il est insoluble.

B. *Sel acide*, $\dot{Ca}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda} + 5\,\dot{H}$. Pour le préparer, on mélange le sel ammonique acide avec du chlorure calcique. Quand la dissolution est concentrée, il se précipite à l'état pulvérulent ; mais quand elle est plus étendue, il se dépose au bout de quelques jours en beaux cristaux, qui perdent l'eau de cristallisation à l'air. Il se dissout dans 20 p. d'eau, et a une saveur âpre et amère. L'alcool ne le précipite pas de sa dissolution dans l'eau.

L'alloxane produit, du reste, aussi ces sels directement au moyen de l'hydrate calcique, et quand ce dernier est en excès, il se forme un sel basique analogue au sel barytique correspondant.

Le *sel magnésique*, $\dot{Mg}\,\overline{A\lambda} + 5\,\dot{H}$, s'obtient comme le sel calcique ; mais il ne se forme pas de précipité ; il se dépose d'une dissolution concentrée en aiguilles soyeuses réunies en verrues, qui ressemblent au quinate calcique. Il est assez soluble dans l'eau, et se dissout en petite quantité dans l'alcool.

Le *sel manganeux* se prépare comme le sel calcique, et forme un précipité blanc qui se dissout dans un excès de sel manganeux employé. Il contient de la potasse, et a subi une altération. Il devient brun à l'air, tombe en déliquescence, et se réduit ensuite par la dessiccation en masse gommeuse. Le carbonate manganeux se dissout dans l'acide alloxanique, et produit une dissolution incolore, qui dépose des grains cristallins par

l'évaporation spontanée. Il n'a, du reste, pas été examiné d'une manière plus approfondie.

Sels zinciques. Le sel qu'on obtient, quand on précipite un sel zincique par l'alloxanate potassique ou par l'acide alloxanique, ou bien quand on sature l'acide par du carbonate zincique, opération dans laquelle le nouveau sel zincique ne se dissout pas, tandis que la liqueur dissout un sel acide, n'est pas le sel neutre, mais un *sel basique*, $= \dot{Zn}^3 \overline{A\lambda}^2 + 8\dot{H}$.

Le *sel acide* est très soluble, et se réduit par la dessiccation en masse gommeuse, qui affecte à la longue la forme cristalline. Il est composé de $\dot{Zn}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda} + 4\dot{H}$. Il est soluble dans l'alcool, et a une saveur douceâtre qui n'a rien de métallique.

Le *sel cadmique* qu'on obtient par la précipitation contient de la potasse. Le cadmium se dissout avec dégagement d'hydrogène dans l'acide alloxanique, et donne naissance au sel acide.

Sels niccoliques. A. *Sel neutre*, $\dot{Ni}\,\overline{A\lambda} + 2\dot{H}$. Le carbonate niccolique se dissout facilement dans l'acide alloxanique. La dissolution, qui est très acide, se réduit par l'évaporation dans le vide en une masse verte gommeuse et gluante, qui ne devient pas cristalline plus tard. L'alcool en précipite le sel neutre en flocons verts, qui, par la dessiccation à l'air, tombent d'abord en déliquescence, et se réduisent finalement en une masse verte transparente. Quand on les sèche dans le vide, ils forment une poudre vert-pâle, qui se conserve ensuite à l'air.

M. *Schlieper* a observé que, lorsqu'on la dissout dans l'eau, elle laisse un faible résidu, et que la dissolution se réduit par l'évaporation en masse verte douée de l'éclat du verre, et qui, après avoir été séchée à 100°, est composée de $\dot{Ni}^3\,\overline{A\lambda}^2 + \dot{H}$. Si cette poudre était neutre avant d'être reprise par l'eau, et si elle a fourni un sel basique dans cette opération, il s'agit de savoir ce qu'est devenu le troisième atome d'acide alloxanique. On ne peut certainement pas admettre qu'il soit resté dans le résidu insoluble.

La dissolution aqueuse qui a été précipitée par l'alcool renferme un sel acide, qui se réduit par la dessiccation en une gomme verte.

Le *sel cobaltique* est très soluble, rouge, gommeux, et devient cristallin à la longue.

Sels plombiques. A. *Sel neutre*, $\dot{Pb}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}$. Quand on verse de l'alcool dans la dissolution qu'on obtient en saturant de l'acide alloxanique par du carbonate plombique, il se précipite une combinaison chimique du sel neutre et du sel acide. L'eau en extrait le sel acide, et laisse le sel neutre sous la forme d'une poudre blanche et légère, qui ne perd pas à 100° l'atome d'eau qu'elle contient.

B. Le *sel acide*, $\dot{Pb}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda} + 2\,\dot{H}$, s'obtient par l'évaporation de la liqueur tantôt sous forme de masse gommeuse, tantôt à l'état cristallisé. L'on peut faciliter la cristallisation, en ajoutant de l'alcool de manière à rendre la dissolution opaline, quand elle a acquis un certain degré de concentration. Il cristallise en aiguilles fines et soyeuses, groupées en forme de verrues, qui peu à peu deviennent jaunes à l'air, en perdant de l'eau de cristallisation, mais sans éprouver du reste d'autre altération. Il est très soluble dans l'eau ; l'alcool le décompose, qu'il soit solide ou en dissolution, en extrait l'acide, et sépare une combinaison formée de 2 at. d'alloxanate neutre et de 1 at. de bi-alloxanate plombique, $2\,\dot{Pb}\,\overline{A\lambda} + (\dot{Pb}\,\overline{A\lambda} + \dot{H}\,\overline{A\lambda}) + 7\,\dot{H}$. L'alcool le précipite de la dissolution aqueuse sous forme d'une masse caillebottée, qu'il faut laver avec de l'alcool et sécher dans le vide, parce qu'à l'air elle se convertit en masse gommeuse transparente. Après la dessiccation, elle forme une poudre blanche, qui perd à 100° 6 at. d'eau de cristallisation. L'eau en extrait le sel acide.

C. *Sel basique*. $\dot{Pb}^3\,\overline{A\lambda}^2 + \dot{H}$. On obtient un sel basique en versant de l'acide alloxanique dans de l'eau de Goulard. Après la dessiccation il constitue une poudre blanche nacrée, qui est insoluble dans l'eau.

Sels cuivriques. A. *Sel neutre*, $\dot{Cu}\,\overline{A\lambda} + 4\,\dot{H}$. Quand on sature une dissolution d'acide alloxanique par du carbonate cuivrique, récemment précipité et encore humide, on obtient une liqueur verte, qui contient de l'oxyde cuivrique en excès. L'on filtre cette liqueur, puis on y verse de l'acide alloxanique goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle soit devenue bleu-clair, et l'on a soin d'en mettre de temps à autre une goutte sur un verre de montre. Tant que la goutte ne cristallise pas sur le verre de montre, il faut continuer à rajouter de l'acide. On obtient ensuite par l'évaporation spontanée de belles verrues bleues brillantes. A 100° elles deviennent vertes et opaques, cependant sans perdre l'eau de cristallisation. Elles se dissolvent dans 5 à 6 p. d'eau; cette dissolution devient aussi verte sous l'influence de la chaleur, et l'alcool en précipite des flocons verts.

B. *Sel basique*, $\dot{Cu}^3\,\overline{A\lambda}^2 + \dot{H}$. Quand on abandonne à elle-même une dissolution d'acide alloxanique, qui a été sursaturée par du carbonate cuivrique, elle dépose des flocons verts, qui, après la dessiccation, forment une poudre vert-bleu insoluble dans l'eau. La dissolution qui a déposé ce sel se réduit par l'évaporation en masse amorphe, d'un vert noirâtre.

Le *sel mercurique*, $\dot{Hg}\,\overline{A\lambda} + 3\,\dot{H}$, s'obtient en dissolvant du carbonate mercurique dans de l'acide alloxanique, et en précipitant la dissolu-

tion par l'alcool, qui en sépare une poudre écailleuse. A 100°, il perd la moitié de son eau de cristallisation, et laisse une combinaison de 2 at. de sel neutre avec 3 at. d'eau.

L'on n'a pas réussi à préparer une combinaison d'acide alloxanique et d'*oxyde éthylique*.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE ALLOXANIQUE PAR LA CHALEUR. — Quand on fait bouillir une dissolution d'acide alloxanique, elle se décompose avec dégagement d'acide carbonique; toutefois la décomposition est lente et demande qu'on rajoute de temps en temps de l'eau pendant l'ébullition prolongée. La meilleure manière d'opérer cette décomposition est d'introduire une dissolution concentrée de l'acide dans un creuset ou une capsule de porcelaine, qu'on place sur un bain-marie en pleine ébullition. L'acide carbonique s'échappe en produisant un boursouflement; mais, au bout de deux à trois heures, la surface du liquide redevient parfaitement unie. L'acide alloxanique se scinde dans cette opération en acide carbonique et en deux matières solides, dont l'une est un acide insoluble dans l'eau froide, qu'on a désigné par *acide leucoturique* (de λευκος, blanc, et οὖρος, urine), et dont l'autre, qui est neutre et soluble, a été désignée par *difluane*.

ACIDE LEUCOTURIQUE. — Lorsqu'on reprend le résidu figé par de l'eau froide, il se trouble immédiatement, et dépose une poudre blanche qui s'élève à 30 à 40 p. 100 du poids de l'acide alloxanique employé, et qui est l'acide leucoturique.

Cet acide est une poudre blanche cristalline et grenue, qui est insoluble dans l'eau froide, mais qui se dissout assez bien dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en grains cristallins. D'après l'analyse, il est composé de (C = 75,0):

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	31,17	6	31,21
Hydrogène . . .	2,74	6	2,60
Nitrogène. . . .	24,52	4	24,55
Oxygène	41,57	6	41,64

L'analyse du sel ammonique a montré que la formule de cet acide est $\dot{H} + C^6 H^4 N^4 O^5 . \dot{H} \ddot{C} + 2 \dot{C} N H$, *acide oximidique* ou *oxalimidique?*

Cet acide n'est pas altéré par les autres acides. On peut le faire bouillir avec de l'acide nitrique de 1,4 D, sans qu'il éprouve la moindre décomposition. Il se combine avec les alcalis et les bases salifiables, mais sous cette forme il ne supporte pas la chaleur sans se décomposer, et donne naissance, par l'intervention de 4 at. d'eau qui se décomposent, à 2 at. d'ammoniaque et à 3 at. d'acide oxalique. L'ammoniaque ne donne pas lieu à cette réaction.

L'acide se dissout dans l'hydrate potassique, et peut en être précipité;

mais si l'on abandonne la dissolution à elle-même, elle ne tarde pas à répandre l'odeur d'ammoniaque, et renferme ensuite de l'acide oxalique. Quand on porte à l'ébullition, la décomposition devient complète.

M. *Schlieper* n'a pas essayé de préparer quelques sels de cet acide en opérant à une température basse ; il s'est borné à étudier le sel ammonique. On obtient ce dernier en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque ; il supporte l'ébullition et l'évaporation sans se décomposer, et cristallise en aiguilles fines. Les acides ne précipitent pas l'acide leucoturique immédiatement de la dissolution de ce sel ; il se dépose seulement à la longue en gros grains cristallins. Le sel ammonique produit dans le nitrate argentique un précipité blanc qui devient brun très rapidement. Lorsqu'on fait bouillir le précipité dans de l'eau, il donne lieu à de l'argent métallique et à de l'acide oxalique qui se dissout dans la liqueur, sans que cette décomposition soit accompagnée d'un dégagement de gaz.

DIFLUANE. — Le corps neutre et soluble, que l'on sépare par l'eau de l'acide leucoturique, s'obtient en évaporant la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse, et en mélangeant le sirop avec de l'alcool anhydre tant que ce dernier le trouble. Le difluane se sépare sous forme de flocons blancs, qu'on lave avec de l'alcool anhydre en les préservant de l'humidité de l'air, et qu'on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il forme ensuite une poudre blanche volumineuse, un peu agglutinée, qui absorbe l'humidité de l'air avec une très grande avidité, et se réduit en masse gommeuse. Quand on le sèche à 100°, il fond, et dégage des vapeurs d'alcool en se boursouflant, et se réduit en masse gommeuse transparente et bulleuse qui se laisse pulvériser facilement, et donne une poudre blanche très fine. Le difluane a une saveur très amère, et en même temps un peu salée. Quand on l'expose à l'air, il s'humecte rapidement, et se résout en un liquide. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions ; la dissolution a une faible réaction acide. Il est insoluble dans l'alcool anhydre, et se dissout un peu dans l'alcool mélangé d'eau.

Après avoir été séché à 100°, il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	32,76	6	33,23
Hydrogène . . .	3,85	8	3,69
Nitrogène . . .	25,75	4	26,14
Oxygène	37,64	5	36,94

$= C^6H^8N^4O^5$ ou peut-être $\dot{H} + C^6H^6N^4O^4$; il renferme par conséquent 1 équivalent d'hydrogène de plus et 1 at. d'oxygène de moins que l'acide leucoturique. D'après cela, un calcul bien simple prouve que 4 at. d'acide alloxanique hydraté donnent naissance à 1 at. d'acide leucoturique hydraté, 1 at. de difluane, 4 at. d'acide carbonique et 1 at. d'eau.

M. *Schlieper* envisage le difluane comme un corps neutre, mais il est évident qu'il appartient à la classe des acides faibles. L'hydrate potassique le décompose sur-le-champ en ammoniaque, qui se dégage, et acide oxalique. On peut le neutraliser par l'ammoniaque sans le décomposer, mais par l'évaporation l'ammoniaque s'échappe de nouveau. Il produit dans une dissolution d'acétate plombique, alcalinisée avec de l'ammoniaque, un précipité blanc qui est une combinaison de difluane et d'oxyde plombique, dont on peut retirer le difluane inaltéré en la décomposant dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. On peut obtenir une combinaison blanche semblable avec l'oxyde argentique.

L'acide nitrique convertit le difluane en alloxane. Quand on précipite le difluane de sa dissolution concentrée dans l'eau au moyen de l'alcool, il reste un corps en dissolution dans la liqueur alcoolique. Par l'évaporation lente, elle dépose une croûte cristalline qui est un nouveau corps, dont on n'a pas obtenu une quantité suffisante pour pouvoir l'étudier. L'eau-mère ayant été décantée, et évaporée à consistance sirupeuse, a fourni encore un peu de difluane quand on l'a mélangée avec de l'alcool anhydre.

M. *Schlieper* n'a point dit si ce nouveau corps se forme lorsqu'on évapore une dissolution de difluane pur dans de l'alcool hydraté, ou bien s'il est un produit accessoire de la décomposition de l'acide alloxanique par la chaleur ; dans ce dernier cas, le calcul de la décomposition de cet acide en acide leucoturique, difluane, acide carbonique et eau, n'aurait aucune valeur.

MÉTAMORPHOSE DE L'ALLOXANTINE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Lorsqu'on évapore rapidement, à l'aide de l'ébullition, une dissolution d'alloxantine mélangée avec de l'acide chlorhydrique et qu'on laisse refroidir, le résidu se trouble par la précipitation d'un nouveau corps, mélangé avec un peu d'alloxantine. Après avoir décanté l'eau-mère, on enlève l'alloxantine au moyen d'acide nitrique, et le nouveau corps qui ne s'y dissout pas forme le résidu. Ce corps est un acide qui a été désigné par *acide allituriquе.* On le dissout dans 15 à 20 p. d'eau bouillante, qui le dépose pendant le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre. Il n'a pas été prouvé si cette couleur lui appartient réellement, ou bien si elle est due à une matière étrangère ; on a du moins pas pu réussir à l'enlever en traitant la dissolution dans l'eau bouillante par du charbon animal.

Cet acide a été séché à 100°, et a conduit par l'analyse aux résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	36,24	6	36,24
Hydrogène. . .	3,32	6	3,02
Nitrogène . . .	28,19	4	28,19
Oxygène . . .	32,35	4	32,65

Il est probable qu'il est composé de $\dot{H} + C^6H^4N^4O^3$.

Les alcalis fixes décomposent cet acide avec le concours de la chaleur, et dégagent de l'ammoniaque ; mais il se combine avec l'ammoniaque, ainsi que les précédents, et donne naissance à un sel qui dépose, pendant l'évaporation spontanée, des cristaux brillants presque incolores. Ce sel n'a pas été analysé.

Quand on fait bouillir l'acide avec de l'hydrate potassique en excès, tant qu'il dégage de l'ammoniaque, et qu'on sature ensuite la potasse bouillante par de l'acide chlorhydrique, il se précipite un corps blanc qui est un sel potassique, qui a conduit par l'analyse à la formule $\dot{K} + C^{18}H^{14}N^{10}O^{18}$.

Acide diliturique. — La dissolution d'alloxantine dans l'acide nitrique, qu'on a obtenue dans la préparation de l'acide alliturique, a été ensuite traitée par l'hydrogène sulfuré, et a déposé de l'alloxane. Ayant décanté la liqueur, on l'a mélangée avec un peu d'acide nitrique pour convertir l'acide dialurique en acide parabanique, et on l'a concentrée par l'évaporation. Pendant cette opération, il s'est formé un précipité jaune, qu'on a séparé par le filtre quand il n'augmentait plus, et le reste de la liqueur a fourni de l'acide parabanique par l'évaporation.

Le corps jaune est un sel ammonique acide d'un nouvel acide, auquel on a donné le nom d'*acide diliturique*. Par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, on a obtenu ce sel en lames jaunes bouillantes. On n'a pas pu obtenir l'acide à l'état isolé, mais on a réussi à le transporter sur d'autres bases. Il a une tendance très prononcée à produire avec les alcalis des sels acides, d'où les acides plus puissants ne peuvent pas extraire l'alcali. Lorsqu'on les dissout dans l'acide sulfurique concentré, et et qu'on ajoute de l'eau, ils s'en séparent de nouveau sans altération.

Le *sel ammonique* est insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout bien dans l'eau bouillante qui le dépose en lames jaunes, comme nous l'avons vu plus haut. Il est insoluble dans l'ammoniaque caustique, et les cristaux n'y perdent pas leur éclat. Cette dernière propriété est une grande anomalie ; il n'est guère probable qu'un acide, dont le sel acide retient la base avec une si grande force, ne puisse pas former un sel neutre soluble ou insoluble dans l'eau. Il paraîtrait d'après cela que le corps qu'on a considéré ici comme un sel ammonique acide n'en est pas un, mais qu'il est une autre combinaison, peut-être une amide. Quand il est chaud, il se laisse allumer, et continue à brûler comme l'amadou. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	25,37	8	25,18
Hydrogène. . .	3,31	12	3,15
Nitrogène . . .	29,93	8	29,71
Oxygène . . .	41,49	10	41,96

M. *Schlieper* en représente la composition par la formule $N\dot{H}^4 + C^8H^2N^6O^8 + \dot{H}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce corps dans une dissolution de potasse diluée, il s'y dissout (il est insoluble dans une dissolution concentrée), et dégage de l'ammoniaque. Dès que le dégagement d'ammoniaque s'est arrêté, on mélange la dissolution bouillante avec de l'alcool jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se dissolve plus ; alors on obtient par le refroidissement un sel potassique neutre, sous la forme de belles aiguilles jaune-citron, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Quand on chauffe ce sel à un certain point, il déflagre faiblement en dégageant de l'acide carbonique et de l'acide cyanique gazeux, et laisse pour résidu du cyanate potassique sans mettre du charbon en liberté.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution de ce sel dans l'eau, il précipite une poudre blanc-jaunâtre, qui est le bidilliturate potassique; ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement. Dans le sel neutre séché à 100°, il a trouvé 34,33 p. 100 de potasse, et dans le sel acide 21,78 p. 100. Au moyen de ces données, il calcule pour le sel neutre la formule $2\dot{K} + C^8H^2N^6O^8 + 3\dot{H}$, et pour le sel acide la formule $\dot{K} + C^8H^2N^6O^8 + 2\dot{H}$.

Le sel potassique neutre produit dans le nitrate argentique un précipité jaune-citron. Sous l'influence de la chaleur, ce précipité détonne comme un sel fulminant ; cette propriété, qui a fait manquer l analyse de ce sel, prouve que l'acide est évidemment un acide nitrique copulé.

M. *Schlieper* n'envisage ces expériences sur ces combinaisons que comme des essais préliminaires pour une recherche plus approfondie.

Enfin je dirai quelques mots sur quelques produits qu'il n'a pu obtenir qu'une fois. En préparant de l'alloxane au moyen d'acide lithique et d'acide nitrique de 1,25 D, la liqueur s'est prise, par le refroidissement, en bouillie mince, contenant de l'alloxane et de l'acide lithique inaltéré. Après en avoir décanté l'acide, il l'a concentré à une température de 40° à 50°, et l'a ensuite laissé refroidir ; 12 heures après il était converti en une bouillie jaune, dont il a pu séparer une liqueur brune. Le résidu solide était une poudre cristalline jaune, qu'il a considérée comme le sel ammonique acide d'un nouvel acide, auquel il a donné le nom d'*acide hydrilurique.*

ACIDE HYDRILURIQUE. — Pour purifier ce sel, il l'a dissous dans 20 p. d'eau bouillante, l'a traité par le charbon animal, a filtré la dissolution, et a obtenu par le refroidissement des aiguilles microscopiques d'un blanc de neige ; par l'évaporation de l'eau-mère, il en a encore obtenu une nouvelle portion. Ce sel était aussi doué de la propriété d'être inattaquable

par les acides les plus puissants ; mais, sous l'influence de la potasse et de l'ébullition, il dégageait de l'ammoniaque, et l'on pouvait ensuite, au moyen de l'acide chlorhydrique, en précipiter l'acide exempt de potasse. Cette circonstance pourrait faire croire que le corps primitif n'était pas un sel ammonique, mais un autre corps.

On obtient l'acide en aiguilles déliées, en mélangeant une dissolution bouillante pas trop concentrée du sel potassique avec de l'acide chlorhydrique en grand excès. L'acide cristallise pendant le refroidissement. Après les lavages et la dessiccation, il forme une poudre cristalline blanche. Il est insoluble dans l'eau et se dissout un peu, mais très lentement, dans l'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout sans noircir, et l'eau ne le précipite qu'en partie de cette dissolution.

L'acide, séché à 100°, a fourni par l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	35,60	12	34,70
Hydrogène . . .	2,41	10	2,40
Nitrogène . . .	20,79	6	20,47
Oxygène. . . .	41,20	11	42,43

En se fondant sur l'analyse du sel argentique, M. *Schlieper* représente cet acide par la formule $2\dot{H}+C^{12}H^{6}N^{6}O^{9}$, dans laquelle les 2 atomes d'eau peuvent être remplacés par 2 atomes de base. Il appartient à la classe des acides copulés, dans lesquels la copule sature aussi les bases. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Le *sel potassique* est très soluble dans l'eau et cristallise en verrues ; il est insoluble dans l'alcool. Il ne produit pas de sel acide ; même l'acide acétique précipite de sa dissolution de l'acide hydrilurique exempt de potasse.

Le *sel sodique* est peu soluble dans l'eau, et se précipite en grains cristallins par le refroidissement de la dissolution de l'acide dans le carbonate sodique. Il est insoluble dans l'alcool. Il contient beaucoup d'eau de cristallisation, dont il conserve 5 atomes après avoir été séché à 100°.

Le *sel ammonique* s'obtient en dissolvant dans de l'ammoniaque caustique chaude le produit primitif après le traitement par le charbon animal. La dissolution dépose, par l'évaporation spontanée, de longues aiguilles plates blanches, qui ont l'éclat de l'argent, et qui contiennent 1 atome d'eau de cristallisation. Les acides en précipitent le sel acide.

Le *sel argentique* est un précipité blanc, qui devient facilement gris à 100°.

Acide nitrohydrilurique. — Lorsqu'on délaie l'acide hydrilurique avec de l'eau, de manière à en faire une bouillie qu'on mélange avec la moitié de son volume d'acide nitrique, et qu'on chauffe ensuite, il se dé-

gage de l'oxyde nitrique et de l'acide carbonique. Pendant cette opération, l'acide organique ne change pas d'aspect. Quand le dégagement de gaz s'est arrêté, on refroidit la masse, on la mélange avec de l'eau et on lave la partie insoluble. Pour purifier cette dernière, on la dissout dans de l'acide sulfurique concentré, puis on l'en précipite par l'eau et on la lave. Ce corps est un nouvel acide qu'on a désigné par *acide nitrohydrilurique*. Quand on le chauffe, à l'état sec, il brûle comme de la poudre de chasse. Il est très peu soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'alcool et l'ammoniaque. L'acide nitrique le dissout et l'eau le précipite sans altération de cette dissolution. La potasse le dissout sans en dégager de l'ammoniaque, et donne une dissolution d'où les acides le précipitent inaltéré. Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	23,21	8	23,47
Hydrogène . .	1,24	4	0,97
Nitrogène . . .	20,54	6	20,77
Oxygène. . . .	55,01	14	54,79

ACIDE HIPPURIQUE ET HIPPURATES. — M. *Schwartz* (1) a étudié les hippurates. Il a trouvé que l'urine de cheval fournit le plus d'acide hippurique, et que celle de vache n'en donne que très peu. Il a aussi essayé d'en produire lui-même, en prenant 1 à 2 drachmes d'acide benzoïque, ce qui n'avait du reste aucune influence fâcheuse ; l'urine du lendemain matin était fort acide et déposait de l'acide hippurique rose, quand il la mélangeait avec de l'acide chlorhydrique.

La meilleure manière, selon lui, de décolorer l'acide hippurique est de le faire bouillir avec du lait de chaux, dont la chaux en excès retient la majeure partie de la matière colorante. Lorsque ensuite on précipite la dissolution par du carbonate potassique, le carbonate calcique en entraîne de nouveau une portion avec lui. Après avoir ensuite précipité l'acide par l'acide chlorhydrique, on lui fait subir une seconde fois le même traitement, et, pour augmenter le précipité de carbonate calcique, on ajoute du chlorure calcique avant de précipiter la chaux par l'alcali. Par ce procédé, on obtient l'acide hippurique d'un blanc éblouissant, et l'on peut enlever l'acide benzoïque au moyen de l'éther.

Sels potassiques. A. Le *sel neutre*, $\dot{K}\,\overline{Hi} + 2Aq$, s'obtient en saturant l'acide par la potasse. Il cristallise en croûtes contournées, offrant l'aspect de boyaux et formées de prismes rhomboïdaux microscopiques. Quand même on a réussi à décolorer complétement l'acide, on ne peut jamais obtenir le sel potassique sans qu'il ait une teinte jaunâtre. Il est soluble

(1) Ann. der Chem. und Parm., LIV, 29.

dans l'alcool et dans l'éther, et plus à chaud qu'à froid. A 100° il perd l'eau de cristallisation et devient anhydre.

B. Le *sel acide*, $\dot{K}\overline{Hi} + \dot{H}\overline{Hi} + 2\dot{H}$, s'obtient en mélangeant le précédent avec de l'acide hippurique en excès, et évaporant jusqu'à la cristallisation. Il cristallise en grandes lames satinées, qui perdent à 100° 2 at. ou 4,342 p. 100 d'eau de cristallisation.

Le *sel sodique*, $2\dot{Na}\overline{Hi} + \dot{H}$, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se réduit par l'évaporation en masse cristalline, qui, après la dessiccation à 100°, retient 1 atome d'eau sur 2 atomes de sel.

Sel ammonique. On ne peut pas obtenir le *sel neutre* par la voie humide, parce qu'il devient acide par l'évaporation. On n'a pas essayé de saturer l'acide par du gaz ammoniac sec.

Le *sel acide*, $\dot{A}m\overline{Hi} + \dot{H}\overline{Hi} + 2\dot{H}$, cristallise pendant l'évaporation en prismes carrés. terminés par quatre faces. Quand on le jette sur l'eau, il tournoie à la surface comme le butyrate barytique. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool et un peu dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe entre 180° et 200°, il perd l'ammoniaque et laisse de l'acide hippurique rouge.

Le *sel barytique*, $\dot{Ba}\overline{Hi} + \dot{H}$, est soluble et se dépose sous forme de croûtes cristallines, composées de prismes carrés microscopiques. Quand il a été séché à 100°, il est anhydre.

Le *sel strontique*, $\dot{Sr}\overline{Hi} + 5\dot{H}$, est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise, par le refroidissement d'une dissolution chaude et saturée, en grandes lames qui occupent toute la liqueur. Il perd l'eau de cristallisation à 100°.

Le *sel calcique*, $\dot{Ca}\overline{Hi} + 3\dot{H}$, cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, qui perdent l'eau de cristallisation à 100°.

Le *sel magnésique*, $\dot{Mg}\overline{Hi} + 5\dot{H}$, est très soluble et cristallise en verrues. A 100°, il perd 4 atomes ou 15,27 p. 100 d'eau de cristallisation.

Le *sel ferrique* s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité jaune-isabelle, volumineux, insoluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide, et qui fond ensemble dans l'eau bouillante. Le sel sec s'agglutine à 30°. Il se dissout dans l'alcool chaud, qui en dépose une partie à l'état amorphe pendant le refroidissement et le reste par l'évaporation spontanée en prismes rhomboïdaux obliques.

Le *sel cobaltique*, $\dot{Co}\overline{Hi} + 5\dot{H}$, cristallise en verrues roses, composées de prismes microscopiques aplatis et enchevêtrés. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution dans l'eau. Le sel, séché à 100°, est anhydre.

Le *sel niccolique*, $\dot{Ni}\,\overline{Hi} + 5\,\dot{H}$, est peu soluble dans l'eau froide; malgré cela il ne cristallise pas distinctement, et forme simplement des croûtes cristallines confuses. Il se dissout dans l'esprit de vin chaud. A 100°, il est anhydre.

Le *sel cuivrique*, $\dot{Cu}\,\overline{Hi} + 3\,\dot{H}$, s'obtient le mieux en précipitant le sel barytique par du sulfate cuivrique. Pendant l'évaporation il se dépose en prismes rhomboïdaux obliques bleus. On l'obtient aussi en assez beaux cristaux, en mélangeant le sel potassique avec le sulfate cuivrique. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur bleue, mais n'en est pas précipité par l'alcool. Le sel, séché à 100°, est anhydre.

Le *sel plombique*, $\dot{Pb}\,\overline{Hi}$, est un précipité caillebotté, qui se forme par double décomposition. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et s'en dépose par le refroidissement en faisceaux d'aiguilles fines, qui contiennent 2 at. d'eau. Quelquefois le sel affecte la forme de grandes lames, et renferme alors 3 at. d'eau de cristallisation. C'est sous cette forme qu'il se dépose dans des dissolutions plus étendues par la précipitation. Il est anhydre, quand il a été séché à 100°.

Le *sel argentique*, $\dot{Ag}\,\overline{Hi}$, est un précipité caillebotté, qui se dissout dans l'eau bouillante, et s'en dépose en aiguilles soyeuses, contenant 1 at. d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 100°.

L'ACIDE HIPPURIQUE EST UN ACIDE BENZOIQUE COPULÉ. — M. *Dessaignes* (1) a montré que, lorsqu'on soumet l'acide hippurique à une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique ou d'autres acides, même avec de l'acide oxalique, ou bien avec de la potasse caustique, il se scinde en acide benzoïque et en sucre de gélatine. Dans le premier cas, on obtient de l'acide benzoïque libre et une combinaison de sucre de gélatine avec l'acide employé, dont on peut séparer le sucre de gélatine en saturant l'acide par une base convenable, et dans le second cas, on obtient du benzoate potassique et une combinaison de sucre de gélatine et de potasse.

L'acide hippurique anhydre est composé de $C^{18}\,H^{16}\,N^{2}\,O^{5}$. Le sucre de gélatine, d'après l'analyse de M. *Mulder*, renferme $C^{8}\,H^{14}\,N^{4}\,O^{5}$. Il est, par conséquent, évident que 1 at. d'acide hippurique ne peut pas renfermer les éléments des deux corps en question; mais il pourrait être un de ces acides dans lesquels 2 at. d'acide sont combinés avec 1 at. de copule, et qui sont bibasiques. Si l'on suppose que l'acide hippurique contient le double des éléments qu'on y supposait jusqu'à ce jour, savoir $C^{36}\,H^{32}\,N^{4}\,O^{10}$, et qu'on en retranche 2 at. d'acide benzoïque $= C^{28}\,H^{20}\,O^{6}$, il reste pour la copule $C^{8}\,H^{12}\,N^{4}\,O^{4}$, formule à laquelle il manque

(1) L'Institut, n° 622, p. 420.

2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène pour représenter le sucre de gélatine. La décomposition de l'acide hippurique repose, d'après cela, sur l'affinité des acides et des alcalis pour le sucre de gélatine, en vertu de laquelle la copule se combine avec les éléments de 1 at d'eau pour se convertir en sucre de gélatine. L'acide hippurique n'est donc pas mieux composé d'acide benzoïque et de sucre de gélatine que la salicine n'est composée de saligénine et de sucre de raisin ; c'est la métamorphose de la copule qui est la cause que celle-ci quitte la combinaison. C'est pour cela qu'on ne peut pas régénérer l'acide hippurique au moyen d'acide benzoïque et de sucre de gélatine.

Toutefois M. *Dessaignes* n'a point considéré l'acide hippurique de ce point de vue ; il le compare aux acides amidiques, bien que l'analogie ne soit pas facile à saisir ; mais ses données n'ont été publiées jusqu'à présent que sous forme de notices préliminaires.

Urine d'animaux. — M. *Boussingault* (1) a analysé l'urine de quelques animaux domestiques. Dans toutes ces urines il a trouvé de l'acide lactique et des lactates, non seulement par les procédés ordinaires, mais aussi par celui de M. *Pelouze*, au moyen de nitrate cuivrique et de lait de chaux (Comp., p. 251). J'attire l'attention sur cette circonstance en vue des chimistes qui, pendant ces dernières années, ont cherché une certaine célébrité à ne *pas* trouver ce que d'autres avaient trouvé et démontré avant eux.

Voici les résultats numériques de ses analyses :

Éléments contenus dans 1000 p. d'urine.	Cochon.	Vache.	Cheval.
Urée	4,90	18,48	31,00
Bicarbonate potassique	10,74	16,12	15,50
Carbonate magnésique	0,87	4,74	4,16
Carbonate calcique.	trace	0,55	10,82
Sulfate potassique	1,98	3,60	1,18
Phosphate potassique.	1,02	—	—
Chlorure sodique	1,28	1,52	0,74
Lactate potassique.	indéterminé	17,16	11,28
Lactate sodique.	—	—	8,81
Hippurate potassique.	0,00	16,51	4,74
Acide silicique.	0,07	trace	1.01
Eau et matières indéterminées. . . .	979,14	921,32	910,76

L'urine de ces animaux renferme de l'acide carbonique libre, qui retient les sels terreux en dissolution. Lorsqu'on place sous le récipient de la pompe pneumatique de l'urine fraîche contenue dans un flacon, et à côté un vase avec de l'eau de baryte, le développement du gaz acide car-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xv, 97.

bonique continue, et l'eau de baryte se trouble très fortement, longtemps avant que les terres commencent à se précipiter.

M. *de Bibra* (2) a aussi publié des analyses d'urine d'herbivores; mais ses résultats sont moins détaillés que ceux de M. *Boussingault*. Il a divisé les éléments de l'urine suivant leur solubilité dans différents liquides, de sorte que les résultats sont bien comparables entre eux; mais ils ne donnent aucune idée des différents éléments isolés. Je passerai donc ses résultats sous silence.

Il a trouvé que l'urine du même animal, ainsi qu'on pouvait le prévoir, ne fournit jamais les mêmes quantités relatives des matières qu'on peut en extraire. Quelquefois il a trouvé une quantité considérable d'acide hippurique, soit dans l'urine de bœuf, soit dans l'urine de cheval, tandis que d'autres fois il a été presque impossible d'en découvrir une trace.

L'urine de cheval est en général troublée par une matière qui s'y trouve en suspension. Quand cette matière s'est entièrement déposée, elle représente une poudre blanc-jaunâtre, composée de globules arrondis visibles au microscope, et qui n'offre pas trace de cristallisation. Elle constitue une combinaison chimique de carbonate calcique et de carbonate magnésique avec une matière organique. Les proportions des éléments de ce précipité sont aussi variables. Voici les résultats des trois analyses :

Carbonate calcique . .	80,9	87,2	87,5
Carbonate magnésique.	12,1	7,5	8,2
Matière organique . .	7,0	5,3	4,3

Il n'a cependant point porté son attention sur la matière organique, quoiqu'il eût été d'un grand intérêt de l'étudier, pour connaître l'élément de l'urine qu'on peut séparer de cette manière, et qui serait peut-être difficile à séparer d'autres matières solubles. Il vaudrait aussi la peine de déterminer le degré de saturation de la magnésie par l'acide carbonique et la quantité d'eau que cette combinaison renferme.

M. *de Bibra* a remarqué que, lorsqu'on précipite l'acide hippurique de l'urine de cheval, l'on obtient un acide brun, et que, lorsqu'on dissout l'acide dans de la potasse caustique faible, il reste un corps brun insoluble. Quand on mélange avec de la potasse l'urine dont on a précipité l'acide hippurique par un acide, on obtient une nouvelle portion de ce corps brun-noirâtre, qui se laisse laver facilement, et qui est une combinaison de magnésie renfermant 50 à 60 p. 100 de magnésie; au moyen de l'acide chlorhydrique, on peut en extraire la magnésie, qui laisse un corps acide analogue à l'acide humique, soluble dans l'alcool, qui forme avec les alcalis des sels solubles, dont on peut le précipiter de nouveau

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 98.

par des sels magnésiques. Il a trouvé ce corps acide dans l'urine de tous les animaux.

M. *Boussingault* (1) a démontré d'une manière parfaitement certaine que l'urine fraîche ne renferme point cette matière brune, mais qu'elle est engendrée par l'influence de l'air. C'est pour cela qu'une urine fraîche et peu colorée, qu'on expose à l'air dans un vase plat, prend une couleur de plus en plus foncée, et peut même devenir brune, tandis qu'elle ne se colore pas quand on la conserve dans un flacon qui en est rempli et bien bouché. L'acide analogue à l'acide humique, qui a été préparé par M. *de Bibra*, est donc évidemment un produit de métamorphose de l'un des éléments de l'urine, engendré par l'oxydation aux dépens de l'air.

Urine de tortue. — M. *Marchand* (2) a examiné l'urine de tortue. Il y a trouvé environ 5 p. 100 de matières solides qui renfermaient de l'urée (0,64 p. 100 du poids de l'urine), de l'acide urique (1,71 p. 100), beaucoup d'acide phosphorique, des chlorures, une huile grasse, brune, et une petite quantité de sulfates, mais point d'acide hippurique.

Lait. — M. *Dumas* (3) a observé que le lait des animaux carnivores qui ne mangent pas de substances féculeuses ou sucrées ne renferme point de sucre de lait. Il a nourri une chienne à lait uniquement de viande, et n'a point pu trouver de sucre de lait dans son lait; mais il en a trouvé dès qu'il a ajouté du pain à sa nourriture. Il a remarqué aussi que la caséine du lait de chienne se coagule par l'ébullition, tandis que le lait de vache ne se coagule pas sans qu'on y ajoute de l'acide libre, et que le lait de femme exige une addition d'acide libre assez considérable pour se coaguler par l'ébullition; il n'a point fait observer à cette occasion si le lait de chienne est neutre, alcalin ou acide. Il a trouvé que la caséine de ces différentes espèces de lait possède la même composition.

Les globules du lait, qui se séparent du lait quand on dissout du sel marin dans le lait, renferment encore beaucoup de caséine après avoir été lavés avec une dissolution de sel marin, ce qui, selon lui, est une preuve de l'exactitude des données plus récentes sur ces globules, savoir : qu'ils renferment de la graisse de beurre enveloppée dans une capsule de caséine (Comp. Rapport 1843, p. 375).

Fromage. — M. *Mudler* (4) a trouvé que le caillot de lait est composé de deux matières distinctes. Quand on coagule le lait en le faisant bouillir avec du vinaigre, qu'on lave le coagulum, et qu'on l'arrose ensuite avec de l'acide chlorhydrique, il s'y dissout au bout de quarante-huit heures, et le beurre qui se sépare vient surnager à la surface. Si, après avoir filtré

(1) Journ. de Chim. et de Phys., xv, 112.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxiv, 244.
(3) L'Institut, n° 613, p. 341.
(4) OEfversight af K. Vet. Akad. Fœrh., iii, 34.

la liqueur, on la sature par du carbonate ammonique, l'une des matières contenues dans le caséum se précipite, et peut être recueillie sur un filtre. L'autre matière peut être séparée de la liqueur en la neutralisant convenablement par de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on précipite les globules de beurre du lait en dissolvant du chlorure sodique dans ce dernier et qu'on filtre, la liqueur qui traverse le filtre contient le caséum. Si on la mélange avec de l'acide chlorhydrique, l'une des matières se précipite sans qu'il soit nécessaire de chauffer, et la liqueur filtrée dépose ensuite l'autre matière quand on la porte à l'ébullition.

La fibrine se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, tout comme la caséine; mais le carbonate ammonique précipite tout ce qui est dissous. L'albumine, au contraire, ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique dilué, à moins qu'on n'y ajoute de la pepsine, et le carbonate ammonique précipite aussi de cette dissolution tout ce qui y est dissous.

MM. *Iljenko* et *Laskowsky* (1) ont fait quelques expériences sur de vieux fromage (de Limburg). C'est le beurre contenu dans le fromage qui paraît être la cause des modifications qu'il éprouve. Il se saponifie à la longue dans le fromage et donne naissance à des sels ammoniques d'acides gras, fixes et volatils, qui restent mélangés avec la caséine inaltérée.

En soumettant le fromage à la distillation avec de l'eau, on a obtenu une petite quantité d'acide valérique; l'on en a obtenu davantage en distillant le fromage avec de l'eau mélangée avec de l'acide tartrique, qui a fourni en outre de l'acide butyrique, de l'acide caproïque, de l'acide caprylique, et de l'acide caprique. En reprenant la partie non volatile par l'alcool, on en extrait de la margarine et de l'acide margarique.

Ils ont analysé tous les corps que nous venons d'énumérer, et même la caséine. J'ai mentionné dans ce qui précède l'analyse de la margarine p. 351. Ce travail paraît avoir été fait d'une manière digne d'éloges.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DES TISSUS DES INVERTÉBRÉS. — M. *Schmidt* (2) a fait des recherches chimico-physiologiques sur les animaux invertébrés, et a montré que la composition de leurs tissus est identique avec celle des tissus correspondants dans les classes supérieures. Ce travail, qui a une grande valeur physiologique, et qui a conduit à un grand nombre de remarques importantes pour la chimie, ne se prête pas à un court extrait.

ÉLÉMENTS DE L'OEUF. — M. *Gobley* (3) a publié de très belles recherches sur la composition du jaune d'œuf, dans lequel il a trouvé :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LV, 78.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVI, 284.
(3) Journ. de Ph. et de Ch., IX, 8, 81, 161; et L'Institut, n° 618, p. 387.

Eau	51,486
Vitelline	15,760
Margarine et oléine	21,304
Cholestérine	0,438
Acide margarique et oléique	7,226
Acide phosphoglycérique	1,200
Sel ammoniac	0,034
Chlorure sodique et potassique, et sulfate potassique	0,277
Phosphate calcique et magnésique	1,022
Extrait de viande	0,400
Ammoniaque, matière nitrogénée, matières colorantes, acide lactique	0,853
	100,000

Je vais donner maintenant quelques détails sur ces éléments.

La *vitelline* est le corps albumineux du jaune d'œuf. Pour l'obtenir, on étend le jaune d'œuf sur une soucoupe, on le laisse sécher sans chauffer, et l'on épuise ensuite la masse sèche par de l'alcool bouillant. La vitelline, incolore et à l'état coagulé, constitue le résidu. Si l'on veut avoir la vitelline en dissolution, l'on fait une émulsion avec le jaune d'œuf et un peu d'eau, puis on rajoute une plus grande quantité d'eau; la partie jaune émulsive se précipite et laisse une dissolution de vitelline qui est opaline par la présence d'une petite quantité de graisse. M. *Gobley* a observé que cette dissolution ne se trouble pas quand on y verse de l'acide phosphorique, de l'acide acétique, de l'acide lactique, de l'acide tartrique, de la potasse, de la soude, de la chaux ou de la baryte; mais l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique la coagulent, et le coagulum surnage à la surface de la liqueur. Cette dissolution se coagule par la chaleur. A 60°, elle commence à devenir opaline; à 73°, il s'y forme des flocons, et à 76°, ces flocons deviennent plus grands et se séparent complétement de la liqueur. La vitelline diffère de l'albumine en ce que cette dernière se coagule à une température un peu plus basse, et ne forme qu'un seul coagulum, et en ce qu'elle est précipitée par les sels plombiques et cuivriques, tandis que la vitelline ne l'est pas.

La vitelline, qu'on obtient après avoir fait bouillir dans de l'alcool le jaune d'œuf séché à l'air, est incolore, sans odeur, sans saveur, et insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Dans la potasse caustique, elle gonfle et produit une gelée qui s'y dissout avec le secours de la chaleur. Si la potasse a agi de manière qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré quand on la sursature par de l'acide chlorhydrique, alors il se précipite de la protéine.

L'acide chlorhydrique dissout la vitelline et produit une dissolution bleue comme avec l'albumine.

D'après l'analyse, elle est composée de :

Carbone.	52,264
Hydrogène	7,249
Nitrogène	15,061
Phosphore	1,020
Soufre	1,170
Oxygène.	23,236

Ces résultats s'accordent avec l'analyse de M. *Dumas*, citée dans le Rapport 1843, p. 340. Ils diffèrent un peu de ceux que donne l'albumine, mais cependant pas de manière qu'on ne puisse pas expliquer cette différence par la plus grande quantité de phosphore et de soufre qu'elle contient ; du reste, cela doit être ainsi, puisque c'est la protéine qui y constitue la matière albumineuse.

Huile. M. *Gobley* a remarqué que la nouvelle méthode qu'on emploie depuis quelque temps pour préparer l'huile d'œuf, et qui consiste à l'extraire au moyen de l'éther, est peu convenable et fournit une huile d'une qualité inférieure, parce que l'éther extrait en même temps des sels ammoniques acides d'acides gras qui rendent l'huile désagréable. M. *Gobley* dessèche le jaune d'œuf sans employer une chaleur supérieure à 60°, le réduit ensuite en poudre et exprime l'huile ; par ce procédé, les sels gras restent dans le résidu. L'huile ne contient pas trace de phosphore ; la dissolution éthérée dépose d'abord les sels sous la forme d'une masse visqueuse à laquelle il a donné le nom de *matière visqueuse*, dont on peut ensuite séparer l'huile par la décantation. Lorsqu'on exprime l'huile de jaune d'œuf desséché sans le concours de la chaleur, les sels restent dans le résidu et peuvent ensuite en être extraits au moyen de l'éther. Il se dissout en même temps une petite quantité d'huile qui souille la matière visqueuse après l'évaporation, mais qu'on peut éloigner en étendant cette matière sur du papier joseph.

Ces sels ammoniques sont du bimargarate, du bi-oléate et du phosphoglycérate, mélangés avec de la cholestérine et un peu de vitelline ou une matière analogue, qui paraît être les capsules qui contenaient la graisse.

Je passe sous silence les expériences qu'il a faites sur les acides gras et la matière azotée pour m'occuper de la séparation de l'acide phosphoglycérique. Pour obtenir ce dernier, on dissout la matière visqueuse dans une lessive de potasse faible, qu'on chauffe légèrement au bain-marie pendant dix-huit ou vingt-quatre heures, puis l'on précipite la dissolution par l'acide acétique, dont on ajoute un petit excès ; les acides gras et la vitelline se précipitent, tandis que l'acide phosphoglycérique reste en dissolution, ainsi qu'un peu de phosphate calcique, peut-être du sel marin et de l'extrait de viande. Pour le séparer de ces derniers, on précipite

la dissolution par de l'acétate plombique, on lave le précipité, on le met en suspension dans l'eau, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré, en ayant soin de sursaturer la liqueur d'hydrogène sulfuré. Après avoir fait évaporer l'hydrogène sulfuré, on agite la dissolution avec du carbonate argentique pour précipiter l'acide chlorhydrique, puis on éloigne l'argent par l'hydrogène sulfuré, l'on sature la liqueur par de l'hydrate calcique qui précipite le phosphate calcique, et l'on précipite la chaux dans la dissolution filtrée, par la quantité nécessaire d'acide oxalique (ne serait-il pas plus convenable de précipiter de nouveau par l'acétate plombique, et de séparer l'acide par l'hydrogène sulfuré ?). On peut évaporer la dissolution jusqu'à un certain point au bain-marie, mais il faut achever dans le vide. Elle ne cristallise pas, mais reste visqueuse ; elle est très acide et très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on l'expose à une température plus élevée, la glycérine se carbonise, et l'on obtient un charbon acide par l'acide phosphorique. La dissolution diluée supporte l'ébullition ; mais à l'état concentré l'acide se sépare facilement de la glycérine sous l'influence de l'ébullition, et la liqueur donne ensuite les réactions de l'acide phosphorique libre.

Cet acide produit avec les bases des acides particuliers, dont le sel calcique seul a été analysé. Ce sel possède la propriété d'être moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; quand on chauffe presque à l'ébullition une dissolution saturée à froid, il se sépare en écailles blanches brillantes, et continue à se déposer sous la même forme tant que l'on prolonge l'évaporation. Il est sans odeur, et a une saveur âpre. Il supporte une température de 150° sans s'altérer. Quand on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique jusqu'à siccité, on peut ensuite extraire la glycérine du résidu au moyen de l'alcool. Après la calcination, il laisse du phosphate calcique neutre, noirci par du charbon.

Voici les résultats qu'il a fournis par l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone	17,07	17,02	6	17,06
Hydrogène	3,51	3,48	14	3,32
Oxygène	19,15	19,23	5	18,95
Phosphate calcique .	60,27	60,27	1	60,66

Or, comme $C^6H^{14}O^5$ représente 1 at. de glycérine, cet acide est composé de 1 at. d'acide phosphorique et de 1 at. de glycérine. La découverte de cet acide dans le jaune d'œuf est très remarquable.

L'*acide lactique* ne se trouve qu'en très faible quantité dans le jaune d'œuf. Il y est contenu à l'état libre, et peut en être extrait au moyen de l'éther ; il a donné lieu à un sel soluble avec la chaux et l'oxyde plom-

bique, et a produit avec l'oxyde cuivrique la réaction indiquée par M. *Pelouze*.

Matières colorantes. M. *Chevreul* avait déjà trouvé que le jaune d'œuf renferme une matière colorante jaune, et une rouge. La seconde est rouge de sang (hématine), et se trouve quelquefois réunie en un seul point comme une tache de sang. Elle est plus soluble dans l'alcool que l'huile, et peut être séparée de cette dernière par l'alcool, mais elle est moins soluble que l'hématine, qu'on peut isoler de cette manière. On n'a pas pu obtenir le principe jaune entièrement exempt d'huile. M. *Gobley* le compare à la cholépyrrhine, bien qu'il ne devienne pas vert lorsqu'on le traite par l'alcali et l'acide chlorhydrique. L'alcali le rend encore plus jaune. Il paraît que la réaction avec l'acide nitrique n'a pas été essayée; mais d'après la description, il semblerait que cette matière jaune ne ressemble point à la cholépyrrhine.

GÉLATINE. — M. *Schattenmann* (1) a remarqué que la gélatine qu'on extrait des os a une faculté collante, très supérieure à celle de la gélatine qu'on prépare au moyen de débris de peaux et de matières analogues. La gélatine qu'on sèche en lames minces est plus collante que celle qui a été séchée en plaques épaisses. Il cite comme un essai sûr de la force de la colle, et par conséquent de sa valeur commerciale, de la faire gonfler dans l'eau froide; elle est d'autant plus forte que son poids augmente davantage, en vertu de l'eau qu'elle absorbe. Dans ce but, on pèse un morceau de colle, on le fait gonfler dans l'eau froide jusqu'à ce qu'il soit bien détrempé, puis on l'essuie, et on le pèse. La bonne colle d'os absorbe ainsi douze fois son poids d'eau, et, après l'avoir redissoute, on la fait sécher de nouveau en lames minces; elle absorbe ensuite seize fois son poids d'eau. La colle ordinaire (d'Alsace ou d'Allemagne), qui est en lames épaisses, n'absorbe que cinq fois son poids d'eau. M. *Schattenmann* prétend qu'on peut déterminer ainsi très exactement la valeur commerciale de la colle. Il fabrique lui-même de la colle d'os.

M. *Marchand* (2) a examiné l'altération que le bichromate potassique et l'acide sulfurique font éprouver à la gélatine. M. *Persoz* avait signalé que cette réaction donne naissance à de l'acide cyanhydrique, mais cela avait été contesté par M. *Sullivan*. M. *Marchand* a répété l'expérience de M. *Persoz* en soumettant à la distillation 40 gr. de gélatine avec 1000 gr. d'eau, 160 gr. de bichromate potassique et 300 gr. d'acide sulfurique, et a obtenu de l'acide carbonique et de l'eau contenant de l'acide formique, et ayant l'odeur de l'essence d'amandes amères. Après avoir obtenu 40 gr. d'eau par la distillation, l'acide cyanhydrique a commencé

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 251.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXV, 305.

à passer, et a continué à se condenser dans le récipient en si grande abondance qu'on a pu préparer une quantité considérable de cyanure mercurique en le saturant par l'oxyde rouge. Le développement d'acide cyanhydrique augmente à mesure que la liqueur dans la cornue se concentre. Lorsque, vers la fin, on a rajouté de l'eau dans la cornue, on n'a plus obtenu d'acide cyanhydrique par la distillation, mais de l'acide formique. En employant 110 gr. de gélatine sur la même quantité de liquide dans la cornue, on a obtenu une quantité considérable d'acide formique pur, et exempt d'acide cyanhydrique. Il résulte de cela que l'acide formique et l'acide cyanhydre se remplacent l'un l'autre ; quand on obtient l'un des deux, l'autre ne se forme pas. Peu de gélatine avec une liqueur concentrée paraît produire de l'acide cyanhydrique, et l'inverse engendre de l'acide formique. Il a trouvé qu'il se forme en même temps une trace d'essence d'amandes amères.

XANTHINE. — Dans le rapport précédent, p. 531, il a été question d'une substance qui a été trouvée dans le guano, et que l'on a comparée à l'oxyde xanthique de *Marcet*. M. *Unger* (1), qui l'a découverte, en a publié une description plus détaillée.

La meilleure manière de l'extraire du guano consiste à faire digérer ce dernier avec du lait de chaux, jusqu'à ce que la liqueur ne devienne plus brune par l'ébullition, mais d'un jaune verdâtre faible ; alors on filtre, et l'on sature la liqueur par de l'acide chlorhydrique, qui précipite un mélange d'acide urique et de xanthine d'une couleur rouge clair. En reprenant le précipité par l'acide chlorhydrique bouillant, la xanthine se dissout, et l'on obtient par le refroidissement du chlorhydrate xanthique cristallisé, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Dans cette opération, la chaux précipite l'acide oxalique, l'acide humique, la majeure partie de l'acide urique et l'acide phosphorique sous la forme de combinaisons insolubles, tandis que l'alcali avec lequel ces acides étaient combinés se porte sur la xanthine, et forme avec elle une combinaison soluble dans l'eau.

L'ammoniaque précipite la xanthine du chlorhydrate sous la forme d'une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais très soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et dans une lessive de soude caustique. La xanthine supporte une température de 220°, sans s'altérer et sans perdre de son poids. Sous le pilon, elle s'agglutine, et prend un poli comme la cire. La quantité de xanthine qu'on obtient s'élève à 5/8 p. 100 du poids du guano employé. Sa composition a été établie par huit analyses qui s'accordent très bien ($C = 75{,}0$, $\text{Ꞑ} = 175{,}0$) :

(1) Pogg. Ann., LXV, 222.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	39,58	5	39,56
Hydrogène. . . .	3,42	10	3,29
Nitrogène	46,49	10	46,62
Oxygène	10,51	2	10,53

M. *Unger* a doublé le nombre des atomes indiqués, et y suppose 20 1/2 équivalents d'hydrogène et de nitrogène, ce qui évidemment ne peut pas être exact. La propriété de la xanthine de se combiner avec la plupart des acides indique qu'elle renferme de l'ammoniaque copulée, de sorte qu'elle doit être représentée par la formule $NH^3 + C^5H^4N^8O^2$, que nous désignerons par le symbole $\overset{+}{\Xi}$.

Quand on décompose le sulfate xanthique par l'eau, on obtient de la xanthine hydratée, dans laquelle M. *Unger* a trouvé 6,96 à 7,19 p. 100 d'eau en la séchant à 125°; d'après le calcul de M. *Unger*, cela correspondrait à 4 at. d'eau sur 3 at. de xanthine. Ce rapport est peu ordinaire, et la quantité d'eau qui a été obtenue par l'expérience est plus faible que celle que le calcul y suppose dans cette hypothèse. Si l'on eût commencé à déterminer l'eau dans l'hydrate séché dans le vide à la température ordinaire, puis successivement à 50°, 100°, 125° et 150°, on aurait eu des points de comparaison, qui auraient pu conduire à un jugement motivé plus sûr. Puisque la xanthine qui a été chauffée à une certaine température est anhydre, il paraîtrait que l'hydrate renferme dans l'origine 2 at. d'eau, dont l'un s'échappe facilement, et dont l'autre ne peut en être chassé qu'à une température élevée, et inégalement. Cet hydrate n'a du reste pas été décrit.

Chlorhydrate xanthique. La xanthine absorbe la moitié de son poids de gaz acide chlorhydrique en s'échauffant faiblement et en gonflant; la quantité absorbée correspond à 2 équivalents d'acide chlorhydrique sur 1 atome de xanthine. L'un des deux équivalents d'acide chlorhydrique s'échappe à la longue à l'air, et rapidement à 100°; il reste ensuite une combinaison qui renferme le même nombre d'équivalents des deux corps. A 200°, le reste de l'acide chlorhydrique en est chassé, mais l'opération est lente, car ce n'est qu'au bout de sept heures qu'on a obtenu la xanthine exempte de chlore. Lorsqu'on dissout la xanthine dans l'acide chlorhydrique bouillant, et qu'on mélange la dissolution avec de l'eau bouillante, le sel cristallise par le refroidissement en aiguilles déliées jaune-pâle, dans lesquelles il a trouvé 10,19 p. 100 d'eau de cristallisation, ce qui correspond, d'après ses calculs, à 7 at. d'eau sur 3 at. de sel. Il ne s'est, du reste, point assuré par des expériences particulières si cette proportion extraordinaire d'eau de cristallisation n'est pas due plutôt à une erreur

commise dans la dessiccation, et si le véritable rapport n'est pas 2 at. d'eau sur 1 at. de sel, qui est bien plus probable.

Le chlorhydrate xanthique produit avec le chlorure platinique un précipité jaune qui est un sel double composé probablement de $\overset{+}{\Xi}\,\mathrm{H}\mathrm{Cl} + 2\mathrm{Pt}\mathrm{Cl}^2$, d'après les quantités de platine et de nitrogène qu'il contient, et qui ont été déterminées. Les acides ne le décomposent pas, mais il perd de l'acide chlorhydrique à l'air. Il se dissout complétement dans le carbonate sodique avec développement d'acide carbonique, et peut en être précipité de nouveau sans altération par l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate xanthique*, $\overset{+}{\Xi}\,\dddot{S} + 3\dot{H}$, s'obtient en dissolvant la xanthine jusqu'à saturation dans l'acide sulfurique concentré, et en ajoutant ensuite de l'eau bouillante. Il cristallise pendant le refroidissement en aiguilles jaunes, qui atteignent quelquefois la longueur d'un pouce. On les lave avec un peu d'alcool faible pour enlever l'eau-mère.

Les aiguilles se laissent réduire en poudre jusqu'à un certain point, et ensuite elles s'agglutinent encore plus que la xanthine seule. Sous l'influence de la chaleur, elles perdent 2 atomes ou 8,12 p. 100 d'eau. Le troisième atome d'eau ne peut pas en être chassé, ce qui tend à faire croire qu'il s'y trouve sous forme d'éléments de l'oxyde ammonique. L'eau décompose ce sel et en sépare l'hydrate xanthique; cependant une partie de la xanthine reste en dissolution et se dépose pendant l'évaporation de cette dernière sous la forme de sel neutre. L'on n'a pas déterminé la proportion de la partie qui se précipite, à l'égard de celle qui reste dissoute sous forme de sel acide, de sorte que l'on ne connaît pas encore la composition du sel acide.

Le *nitrate xanthique*, $3\overset{+}{\Xi}\,\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}} + \dot{H}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}} + 8\dot{H}$, s'obtient en dissolvant de la xanthine dans de l'acide nitrique bouillant de 1,2 D, qui ne la décompose pas. Il cristallise pendant le refroidissement en aiguilles jaune-pâle brillantes, qui s'effleurissent à l'air, et qui, à une température supérieure, perdent de l'acide en même temps que l'eau. On peut les laver avec de l'alcool à 80 p. 100.

Le *phosphate xanthique*, $\overset{+}{\Xi}^3\,\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}^4 + \dot{H}$, se dépose pendant l'évaporation en croûtes grenues. L'atome d'eau de cristallisation n'en est chassé qu'à une température supérieure à 100°.

L'*oxalate xanthique*, $\overset{+}{\Xi}^3\,\dot{H}^3\dddot{C}^4 + \dot{H}$, se sépare en grains cristallins, quand on mélange la dissolution du chlorhydrate avec de l'oxalate ammonique. Il ne perd point d'eau à 120°.

Tartrate xanthique, $\overset{+}{\Xi}^3\,\dot{H}^3\dddot{Tr}^4 + \dot{H}$. — La xanthine se dissout dans l'acide tartrique dilué en grand excès, et se dépose pendant le refroidis-

sement en verrues jaunâtres, formées de petits cristaux, et qui se délitent facilement en mettant à découvert une structure fibreuse chatoyante.

Lorsqu'on dissout la xanthine dans une dissolution de soude caustique concentrée et chaude, et qu'on ajoute ensuite de l'alcool, il se précipite une masse cristalline feuilletée qui renferme 1 at. de xanthine, 2 at. de soude, et 2 at. d'eau. Cette combinaison attire l'acide carbonique de l'air, et s'effleurit à l'air. L'eau la décompose partiellement; une partie de la xanthine se sépare, tandis que l'autre reste dissoute dans l'excès de soude.

La xanthine se combine aussi avec le sulfate argentique. Quand on précipite une dissolution de sulfate xanthique par le nitrate argentique, on obtient un précipité volumineux, demi-transparent, qui est très difficile à laver, qui se contracte fortement par la dessiccation, et se réduit en une masse dure rouge-chair, qu'on ne peut pas séparer du papier sur lequel on l'a fait sécher. L'acide sulfurique et la potasse bouillants ne l'attaquent pas. Lorsqu'on la chauffe, elle produit une décrépitation violente en se convertissant en une poudre brune qui est lancée hors du creuset, et qui dégage ensuite pendant la calcination de l'acide sulfureux et une odeur de cyanogène, et laisse un résidu d'argent. Le zinc la réduit et la rend noire tant qu'il se dégage de l'hydrogène. On peut ensuite dissoudre l'argent au moyen de l'acide nitrique; mais dès que le développement de gaz s'arrête, elle devient brune-verdâtre et ne cède point d'argent à l'acide nitrique. Ce corps brun se comporte, sous l'influence de la chaleur, de la même manière que la poudre brune, qui est engendrée par la chaleur.

La xanthine produit avec le nitrate argentique une combinaison qui cristallise difficilement, qui explosionne faiblement sous l'influence de la chaleur, et qui n'est pas réduite par le zinc.

M. *Unger* envisage ce corps comme étant de l'oxyde xanthique ou la xanthine de MM. *Woehler* et *Liebig*, parce qu'ils renferment l'un et l'autre la même quantité de carbone (comp. Rapport 1838, p. 538, éd. s.). Cette supposition n'est évidemment pas exacte, car les autres éléments s'y trouvent en proportions différentes, et les propriétés chimiques, en outre, ne sont point les mêmes, d'après ce que l'on connaît de l'oxyde xanthique. Ces deux corps ne doivent donc pas posséder le même nom, et comme il est très possible que le dernier soit un degré d'oxydation inférieur du radical de l'acide lithique, $= \dot{\bar{H}} + C^5H^2N^4O$, on pourrait l'appeler, au moins provisoirement, acide litheux.

Cantharidine. — MM. *Sobrero* (1) et *Lavini* ont trouvé de la cantharidine dans des insectes du genre méloé. On peut même découvrir des

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 467.

cristaux de cantharidine dans les insectes secs. Pour l'extraire, ils épuisent les insectes secs et pilés avec de l'eau bouillante, évaporent la dissolution jusqu'à consistance d'extrait, et reprennent l'extrait par l'éther, qui dépose pendant l'évaporation des cristaux de cantharidine.

FIN.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOÏDES ET LEURS COMBINAISONS MUTUELLES.

MÉTAUX.

SELS.

ANALYSES CHIMIQUES.

APPAREILS.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

MINÉRAUX NOUVEAUX.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

MINÉRAUX CONNUS OXYDÉS.

CHIMIE VÉGÉTALE.

ACIDES VÉGÉTAUX.

BASES VÉGÉTALES.

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES.

HUILES GRASSES.

HUILES VOLATILES.

RÉSINES.

MATIERES COLORANTES.

MATIERES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

PRODUITS DE LA FERMENTATION PUTRIDE.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PLANTES.

CHIMIE ANIMALE.

FIN DE LA TABLE.

